

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/48034 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 10/00**

Glashütten (DE). **FRAAIJE, Volker** [DE/DE]; Rüter-
strasse 15, 60325 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12642

(74) **Anwalt: STARK, Vera**; BASF Aktiengesellschaft, 67056
Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2000 (13.12.2000)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität:**
199 62 905.6 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE
100 44 983.2 11. September 2000 (11.09.2000) DE

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASELL POLYPROPYLEN GMBH** [DE/DE];
55116 Mainz (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOTTEK, Jörg**
[DE/DE]; Mühlgasse 3, 60486 Frankfurt (DE). **OBER-
HOFF, Markus** [DE/DE]; Taunusstr. 15, 55118 Mainz
(DE). **BINGEL, Carsten** [DE/DE]; Elsa-Brandström-Str.
13-15, 65830 Kriftel (DE). **FISCHER, David** [DE/DE];
Am Petzenberg 2, 67725 Breunigweiler (DE). **WEISS,
Horst** [DE/DE]; Jahnstr. 23, 67141 Neuhofen (DE).
WINTER, Andreas [DE/DE]; Taunusblick 10, 61479

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

BEST AVAILABLE COPY

(54) **Title:** TRANSITION METAL COMPOUND, LIGAND SYSTEM, CATALYST SYSTEM AND THE USE OF THE LATTER
FOR THE POLYMERISATION AND COPOLYMERISATION OF OLEFINS

(54) **Bezeichnung:** ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNG, LIGANDENSYSTEM, KATALYSATORSYSTEM UND SEINE
VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION UND COPOLYMERISATION VON OLEFINEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for polymerising olefins, in particular to a method for copolymerising propylene
with additional olefins. The invention also relates to specially selected metallocenes, in particular to those types of metallocenes
which have different substitutions in position 2 and position 4 on the indenyl ligand, to ligand systems, to highly active catalyst
systems and to novel polypropylene copolymers. The inventive polymerisation takes place in the presence of the specially selected
metallocenes.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere ein Ver-
fahren zur Copolymerisation von Propylen mit weiteren Olefinen, speziell ausgewählte Metallocene, insbesondere solche, die unter-
schiedlich Substitutionen in Position 2 und Position 4 am Indenylliganden besitzen, Ligandensysteme, hochaktive Katalysatorsys-
teme sowie neue Polypropylen-Copolymere die durch Polymerisation in Gegenwart der speziell ausgewählten Metallocene erfolgt.

WO 01/48034 A2

Übergangsmetallverbindung, Ligandensystem, Katalysatorsystem und seine Verwendung zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere ein Verfahren zur Copolymerisation von Propylen mit weiteren Olefinen, speziell substituierte
10 Metallocene, Ligandensysteme sowie hochaktive Katalysatorsysteme.

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer Cokatalysator-Komponente vom Typ eines Aluminoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung sind bekannt. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymere mit enger
15 Molmassenverteilung.

20

Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Industriell in den modernen Polymerisationsverfahren in flüssigem Monomer oder in der Gasphase sind solche homogenen Katalysatorsysteme nicht einsetzbar.
25 30

Zur Vermeidung der Belagsbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.
35

Metallocene können, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Cokatalysatoren, als Katalysatorkomponente für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen verwendet werden. Insbesondere werden als Katalysatorvorstufen halogenhaltige Metallocene eingesetzt, die sich beispielsweise durch ein Aluminoxan in einen polymerisationsaktiven kationischen Metallocenkomplex überführen lassen (EP-A-129368).
40 45

Die Herstellung von Metallocenen ist an sich bekannt (US 4,752,597; US 5,017,714; EP-A-320762; EP-A-416815; EP-A-537686; EP-A- 669340; H.H. Brintzinger et al.; Angew. Chem., 107 (1995), 1255; H.H. Brintzinger et al., J. Organomet. Chem. 232 (1982), 5 233). Dazu können zum Beispiel Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen mit Halogeniden von Übergangsmetallen wie Titan, Zirkonium und Hafnium umgesetzt werden.

Aus der EP 576 970 A1 sind Metallocene und entsprechende geträ-
10 gerte Katalysatorsysteme bekannt.

Die geträgerten Katalysatorsysteme liefern bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen von 50-80 °C Polymere, insbesondere Polypropylene, mit Schmelzpunkten von maximal 156 °C, typische
15 Werte für solche Systeme liegen lediglich im Bereich um 150 °C.

Im Bereich der Copolymerisation werden meist Copolymere mit niedrigen Molmassen oder geringem Ethen-Einbau erhalten. Wünschenswert in diesem Bereich wäre eine hohe Molmasse und eine hohe Ein-
20 baurate an Ethen ohne Molmasseneinbruch des Copolymers sowie eine Molmassenerhöhung des resultierenden Copolymers im Vergleich zur Molmasse des Homopolymers.

In EP-A-659757, Spaleck et al., J. Mol. Catal. A: Chemical 1998, 25 128, 279-287 und EP-A-834519 sind Metallocenverbindungen beschrieben, die zwei unterschiedlich substituierte Indenylliganden enthalten. Dabei zeigt sich, daß diese dort beschriebenen Metallocenverbindungen, bei der Copolymerisation von z. B. Ethylen und Propylen sehr niedermolekulare Copolymere liefern. Hinzu kommt
30 ein niedriger Ethengehalt im Copolymer. Diese dort beschriebenen Systeme zeigen zudem einen starken Molmassenabbau, im Vergleich zum entsprechenden Homopolymer. Durch den Einbau von Ethen scheint es zu vermehrten Abbruchreaktionen zu kommen. Zu dieser Beobachtung gesellt sich eine niedrige Polymerisationsaktivität
35 bei einer heterogen geführten Polymerisation im Vergleich zu einer homogenen geführten Polymerisation. Das führt zu einer begrenzten kommerziellen Nutzung.

Für viele Polymeranwendungen, beispielsweise in den Anwendungs-
40 feldern Extrusion und Spritzguß, sind solche Produkte bezüglich Härte bzw. mechanischer Festigkeit noch nicht ausreichend. Bei der Herstellung von Copolymeren zeigen diese Metallocene und Katalysatorsysteme generell das Verhalten, Copolymere zu erzeugen, die mit steigendem Comonomereinbau immer niedrigere erziel-
45 bare Molmassen aufweisen. Besonders im Bereich der Blockcopolymer- bzw. Reaktorblendherstellung ist dieses Verhalten jedoch von Nachteil, da zur Erzielung eines hohen Härte-/ Schlagzä-

higkeitsniveaus der dort gewünschte Copolymer- bzw. Terpolymeranteil eine möglichst hohe Molmasse aufweisen sollte.

Es bestand somit die Aufgabe, nach geträgten Metallocen-Katalysatoren zu suchen, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden und insbesondere aufgrund ihrer hohen Regio- und Stereospezifität unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen Copolymere mit hoher Molmasse und hoher Ethen Einbaurrate liefern. Außerdem sollen diese Metallocene eine deutlich erhöhte Polymerisationsaktivität bei heterogener Polymerisationsdurchführung zeigen und ein umweltschonendes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der Polymere bereitstellen.

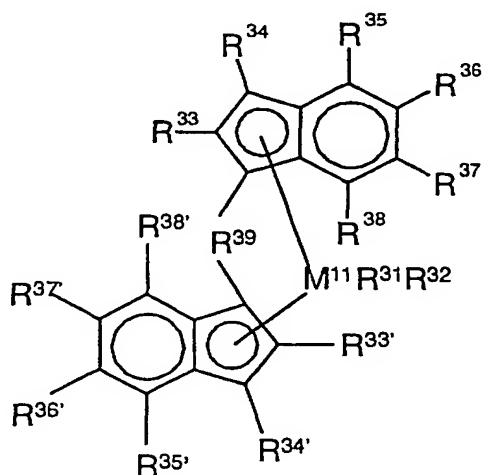
Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere zur Copolymerisation von Propylen mit mindestens einem weiteren Olefin gelöst, bei dem die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems das mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens einen Cokatalysator, optional einen inertisierten Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente enthält, erfolgt.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Metallocen handelt es sich um eine Verbindung der Formel (I)

25

30

35



(I)

40 worin

M11

ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

45

R³¹, R³²

sind gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine N(R³²)₂-Gruppe, wobei R³² eine C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe oder C₆ bis C₁₄-Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten, wobei R³¹ und R³² auch cyclisch verbunden sein können,

R³⁴, R³⁶, R³⁷ und R³⁸ sowie R^{34'}, R^{36'}, R^{37'} und R^{38'}

sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe.

15

R³³ und R^{33'}

sind gleich oder verschieden, wobei

R³³

20 die Bedeutung von R^{33'} hat oder eine in α -Position unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert sein kann, z.B. eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, C₂-C₂₀-Alkenylgruppe, C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, bedeutet,

R^{33'}

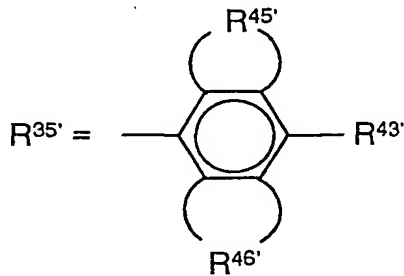
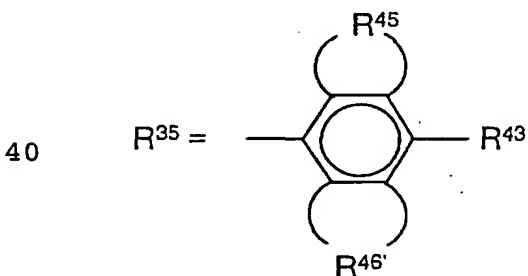
25 eine in α -Position cyclisierte oder eine in α -Position verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert sein kann, z.B. eine C₃-C₂₀-Alkylgruppe, C₃-C₂₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, bedeutet,

30

R³⁵, R^{35'}

sind gleich oder verschieden und bedeuten eine C₆ bis C₂₀-Arylgruppe, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R⁴³ bzw. R^{43'} tragen,

35



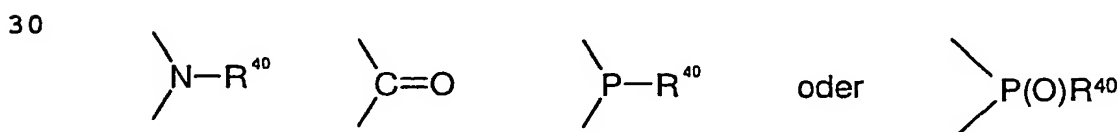
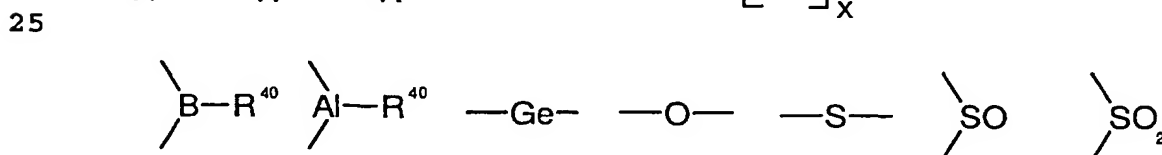
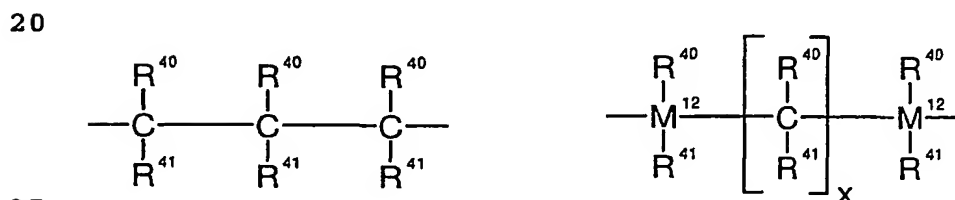
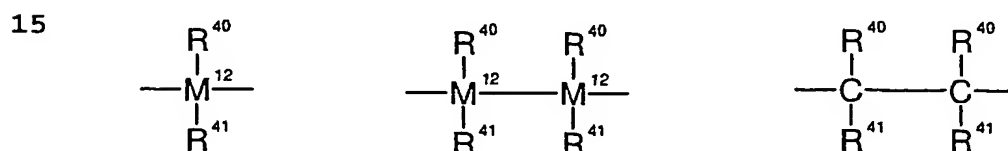
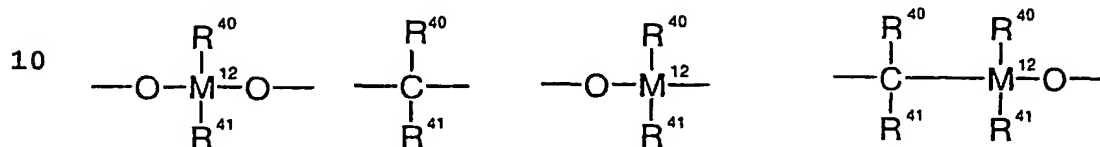
45

5

R^{35} und $R^{35'}$ dürfen nicht die Kombinationen Phenyl und 1-Naphthyl bzw. 1-Naphthyl und Phenyl sein, wenn R^{33} Methyl oder Ethyl und $R^{33'}$ Isopropyl bedeuten.

5 R^{39}

bedeutet eine Verbrückung:



35

 R^{40} , R^{41}

können, auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie eine C_1 - C_{20} -Alkyl-,
 40 eine C_1 - C_{10} -Fluoralkyl-, eine C_1 - C_{10} -Alkoxy-, eine C_6 - C_{14} -Aryl-,
 eine C_6 - C_{10} -Fluoraryl-, eine C_6 - C_{10} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{10} -Alkenyl-,
 eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7 - C_{40} -Alkylaryl-, oder eine
 C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe. R^{40} und R^{41} können jeweils mit den sie
 verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. x bedeutet
 45 eine ganze Zahl von Null bis 18,

M¹²

bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn.

R³⁹

5 kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

R⁴³

bedeutet ein Wasserstoffatom, falls R³⁵ von R^{35'} verschieden ist, oder ein C₁ bis C₁₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₁₀-Alkenylrest, ein C₆ bis C₁₈-Arylrest, ein C₇ bis C₂₀-Arylalkylrest, ein C₇ bis C₂₀-Alkylarylrest, ein C₈ bis C₂₀-Arylalkenylrest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R⁴⁴)₂, -P(R⁴⁴)₂, -SR⁴⁴, -Si(R⁴⁴)₃, -N(R⁴⁴)₃₊ oder -P(R⁴⁴)₃₊ bedeuten, wobei die Reste R⁴⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe,

20

R^{43'}bedeutet Wasserstoff oder die für R⁴³ genannten Bedeutungen.R⁴⁵, R^{45'}, R⁴⁶ und R^{46'}

25 bedeuten Wasserstoff oder C₄-C₂₀-Aryl-, Alkenyl- oder Alkyl-Ringsysteme, die auch mit den Resten R³⁶, R^{36'} oder R³⁴, R^{34'} verknüpft sein können.

Die den Verbindungen I entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl-
30 analoge sind ebenfalls von Bedeutung.

In Formel (I) gilt bevorzugt, daß

M¹¹

35 Zirkonium oder Hafnium ist,

R³¹ und R³²

gleich oder verschieden sind und eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe oder ein Halogenatom
40 bedeuten, wobei R³¹ und R³² auch cyclisch verbunden sein können,

R³³, R^{33'}

verschieden sind,

45

R³³

eine lineare C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine lineare C₂-C₁₀-Alkenylgruppe bedeutet,

5 R^{33'}

eine in α-Position cyclisierte oder eine in α-Position verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, bei der das Atom in α-Position an insgesamt drei Kohlenstoffatome gebunden ist, z.B. eine C₃-C₁₀-Alkylgruppe, C₃-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₁₄-Arylgruppe, eine C₇-C₁₅-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₁₅-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₁₆-Arylalkenylgruppe bedeutet,

R³⁴, R³⁶, R³⁷ und R³⁸ sowie R^{34'}, R^{36'}, R^{37'} und R^{38'} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe bedeuten, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann,

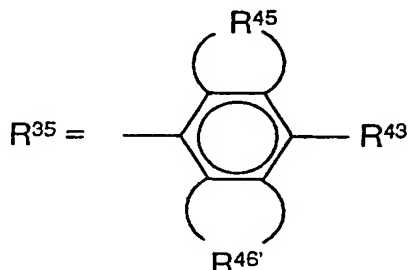
R³⁹

R⁴⁰R⁴¹Si=, R⁴⁰R⁴¹Ge=, R⁴⁰R⁴¹C= oder -(R⁴⁰R⁴¹C-CR⁴⁰R⁴¹)- bedeutet, wobei bei R⁴⁰ und R⁴¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl bedeuten,

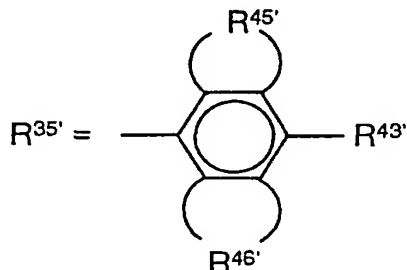
R⁴⁵, R^{45'}

gleich oder verschieden sind und eine C₆ bis C₂₀-Arylgruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R⁴³ bzw. R^{43'} tragen,

30



35



ist,

40 R⁴³

ein C₁ bis C₁₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₁₀-Alkenylrest, ein C₆ bis C₁₈-Arylrest, ein C₇ bis C₂₀-Arylalkylrest, ein C₇ bis C₂₀-Alkylarylrest, ein C₈ bis C₂₀-Arylalkenylrest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R⁴⁴)₂, -P(R⁴⁴)₂, -SR⁴⁴, -Si(R⁴⁴)₃, -N(R⁴⁴)³⁺ oder -P(R⁴⁴)³⁺ bedeuten, wobei die Reste R⁴⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine

Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeutet,

5

R^{43'}

die für R⁴³ genannten Bedeutungen oder Wasserstoff bedeutet,

R⁴⁵, R^{45'}, R⁴⁶ und R^{46'}10 Wasserstoff oder ein C₄-C₈-Aryl-Ringsystem bedeuten,

In Formel I gilt ganz besonders bevorzugt, daß

M¹¹

15 Zirkonium ist,

R³¹, R³²

gleich sind und für Chlor, Methyl oder Phenolat stehen,

20 R³³, R^{33'}

verschieden sind,

R³³

Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl bedeutet,

25

R^{33'}

eine in α-Position cyclisierte oder eine in α-Position verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, bei der das Atom in α-Position an insgesamt drei Kohlenstoffatome gebunden ist, z.B. eine C₃-C₁₀-Alkyl-

30 gruppe oder eine C₃-C₁₀-Alkenylgruppe bedeutet,R³⁹

ist R⁴⁰R⁴¹Si=, R⁴⁰R⁴¹C= oder -(R⁴⁰R⁴¹C-CR⁴⁰R⁴¹)-, worin R⁴⁰ und R⁴¹ gleich oder verschieden sind und Phenyl oder Methyl bedeuten,

35

R³⁴, R³⁶, R³⁷ und R³⁸ sowie R^{34'}, R^{36'}, R^{37'} und R^{38'} Wasserstoff sind,

R³⁵, R^{35'}

gleich oder verschieden sind und eine C₆ bis C₂₀-Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl- oder 1-Naphthyl-Gruppe, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R⁴³ bzw. R^{43'} trägt, wobei R⁴³ bzw. R^{43'} ein verzweigter C₃- bis C₁₀-Alkylrest, ein verzweigter C₃- bis C₁₀-Alkenylrest, ein verzweigter C₇- bis C₂₀-Alkylarylrest oder ein Si(R⁴⁴)₃-Rest mit R⁴⁴ in
45 der besonders bevorzugten Bedeutung von R³³ ist, wobei die Kohlen-

wasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, bedeutet.

Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind Kombinationen folgender Molekülfragmente der Verbindung I:

$M^{11}R^{31}R^{32}$:

$ZrCl_2$, $Zr(CH_3)_2$, $Zr(O-C_6H_5)_2$

10

R^{33} :

Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl,

$R^{33'}$:

15 Isopropyl, sec-Butyl, Cyclobutyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-enyl, Cyclopent-3-enyl, Cyclohex-2-enyl, Cyclohex-3-enyl, para-Methyl-cyclohexyl,

20 R^{34} , R^{36} , R^{37} und R^{38} sowie $R^{34'}$, $R^{36'}$, $R^{37'}$ und $R^{38'}$:

Wasserstoff,

R^{35} , $R^{35'}$:

p-Isopropyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-Butyl-phenyl, p-Cyclohexyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantyl-phenyl, p-(Trisfluor)trimethyl-phenyl,

25

R^{39} :

Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethyliden, Phenylmethylmethyliden, Diphenylmethyliden.

30

Konkrete Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind somit folgende Verbindungen I:

2-isopropyl, 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

40

45

thyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

- 2-sec. butyl, 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 2- (1-methylbutyl), 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-(1-methylbutyl)phenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

- 2-cyclopentyl, 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

- Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 5 Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 10 2-cyclohexyl, 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 20 Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 25 2-p-methylcyclohexyl, 2-methyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-p-methylcyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-p-methylcyclohexyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-p-methylcyclohexyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-p-methylcyclohexyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-p-methylcyclohexyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 40 45

45

- 2-cyclopentyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 15 2-cyclohexyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 20 2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-tert. butylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 30 45 coniumdichlorid,

- 2-isopropyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 15 2-sec. butyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 30 2-(1-methylbutyl), 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 45

- 2-cyclopentyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 15 2-cyclohexyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 20 2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-isopropylphenyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
- 30 45 coniumdichlorid,

2-isopropyl, 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

15 2-sec. butyl, 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-(1-methylbutyl), 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-cyclopentyl, 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-me-

- thyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 10 2-cyclohexyl, 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 15 2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-sec. butyl), 2-methyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-methyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 20 2-isopropyl, 2-ethyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-cyclohexylphenyl)inde-
- 25 30 35 40 45

- methyilsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 5 Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 10 nyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 15 2-cyclohexyl, 2-ethyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 20 Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 25 nyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 30 nyl) zirconiumdichlorid,
- 2-p-methylcyclohexyl, 2-ethyl, symmetrische Substituenten in 4-Position, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 40 hexylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
- 45 nyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-p-methylcyclohexyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

nyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-isopropyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dime-
5 thylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-
methylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
10 nyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlo-
rid, Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-
15 methylsilandiyl (2-isopropyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirco-
niumdichlorid,

2-sec. butyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dime-
20 thylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-
methylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
25 nyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlo-
rid, Dimethylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-
30 methylsilandiyl (2-sec. butyl-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirco-
niumdichlorid,

2-(1-methylbutyl), 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse,
35 Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-
methylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
40 nyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphenyl)inde-
nyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlo-
rid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butylphe-
nyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdich-
45 loid, Dimethylsilandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-tert. butyl-

phenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-cyclopentyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dime-
5 thylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
10 Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
15 niumdichlorid,

2-cyclohexyl, 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dime-
20 thylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
30 niumdichlorid,

2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-tert. butylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,
45 niumdichlorid,

denyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-isopropyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethyl-
5 silandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsiliandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsiliandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
10 Dimethylsiliandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsiliandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-
15 methylsiliandiyl (2-isopropyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-sec. butyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
20 Dimethylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
25 Dimethylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Di-
30 methylsiliandiyl (2-sec. butyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-(1-methylbutyl), 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
35 Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
40 Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,
45 Dimethylsiliandiyl (2-(1-methylbutyl)-4-(p-isopropylphe-

nyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid,

2-cyclopentyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid,

2-cyclohexyl, 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid,

2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-isopropylphenyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-sec. butylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl) indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl) indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methyl-

cyclohexyl)-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-isopropyl, 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-sec. butyl, 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-sec. butyl-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-(1-methylbutyl), 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-(1-methylbutyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl)(2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl)zirconiumdichlorid,

2-cyclopentyl, 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclopentyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

15 2-cyclohexyl, 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-cyclohexyl-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

2-(p-methylcyclohexyl), 4-(p-sec. butyl), 2-ethyl, 4-diverse, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tert. butylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-cyclohexylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-trimethylsilylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-adamantylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid, Dimethylsilandiyl (2-(p-methylcyclohexyl)-4-(p-sec. butyl)indenyl) (2-ethyl-4-(p-tris(trifluormethyl)methylphenyl)indenyl) zirconiumdichlorid,

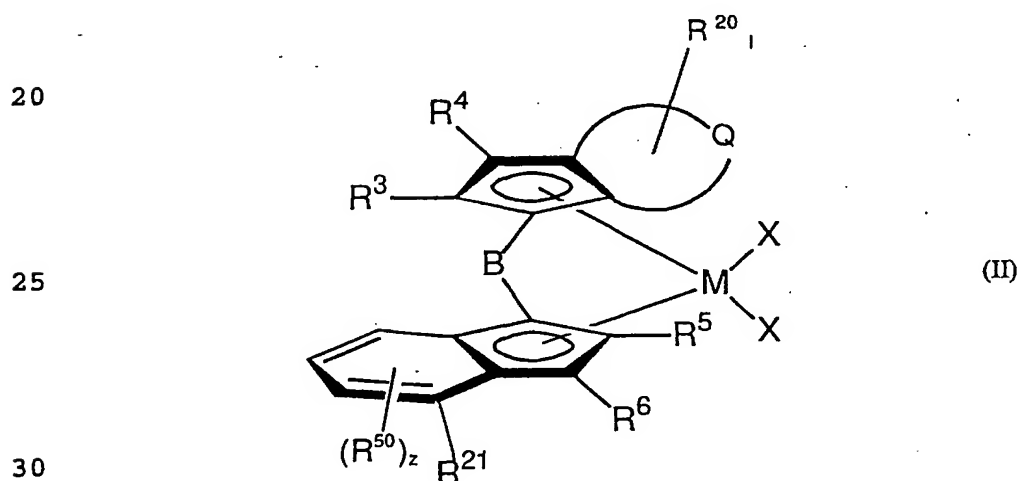
sowie die entsprechenden Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethylen, Phenylmethylen und Diphenylmethylen verbrückten Verbindungen.

5

Mögliche Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind z.B. in Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63 - 67 und in den dort zitierten Dokumenten beschrieben.

10 Ausgewählte Metallocene, insbesondere solche, die speziell unterschiedlich Substitutionen in Position 2 und Position 4 am Indenylliganden besitzen, lösen die zugrunde liegende Aufgabe besonders gut.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Verbindungen der Formel



worin

35 M

gleich Ti, Zr oder Hf ist, besonders bevorzugt Zirkonium,

R³

gleich ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, n-Hexyl, oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl ist,

45

R⁵

ungleich R³ ist und sec.butyl, isopropyl, 1-methylbutyl, 1-methylpentyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl ist,

5 R⁴, R⁶, R⁵⁰

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₅-C₁₈-Heteroaryl, C₇-C₂₀-Arylalkyl,

10 C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl ist,

R²⁰, R²¹

15 gleich oder verschieden sind eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toly, Xyl, tert.-Butylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Trimethylsilylphenyl, Methoxyphenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C₅-C₁₈-Heteroaryl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl sind und zwei Reste R²⁰ oder R²¹ ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei R²⁰ und R²¹ nicht gleichzeitig Naphtyl, Phenyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, sowie Mischungen aus Naphtyl und Phenyl sein dürfen,

X

ein Halogenatom, insbesondere Chlor, Alkylgruppe, insbesondere Methyl, oder substituierte oder unsubstituierte Phenolate ist,

Q

ein C₄-C₂₄-Aryl-Ringsystem welches seinerseits durch R²⁰ substituiert sein kann, ein Heteroaryl die mit dem Cyclopentadienylring Azapentalene, Thiopentalen oder Phosphorpentalene bilden, welche ihrerseits durch R²⁰ substituiert sein können

Z

eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 ist,

40

l

gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 sind,

45

B

ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet,

- 5 ausgenommen rac-
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-(1-Naphthyl)ind}](2'\text{-Me-4'PhInd})\text{ZrCl}_2$, rac-
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-(1-Naphthyl)ind}](2'\text{-Me-4',5'-BenzInd})\text{ZrCl}_2$, rac-
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-(1-Naphthyl)ind}](2'\text{-Me-4',5'-BenzInd})\text{ZrCl}_2$, rac-
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-phenylind}](2'\text{-Ethyl-4'-PhInd})\text{ZrCl}_2$, rac-
 10 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-(1-Naphthyl)ind}](2'\text{-Ethyl-4'PhInd})\text{ZrCl}_2$, rac-
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-Phind}](2'\text{-Ethyl-4'-(1-naphthyl)Ind})\text{ZrCl}_2$, rac-
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-Phind}](2'\text{-Me-4'PhInd})\text{ZrCl}_2$, rac-
 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-(1-Naphthyl)ind}](2'\text{-Ethyl-4',5'-BenzInd})\text{ZrCl}_2$,
 rac-
 15 $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4-Phind}](2'\text{-Methyl-4',-(1-naphthyl)Ind})\text{ZrCl}_2$, und
 rac- $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-i-Pr-4(1-naphthyl)Ind}](2'\text{-Methyl-4',-(1-naphthyl)Ind})\text{ZrCl}_2$.

- Beispiele für B sind Gruppen $\text{M}^3\text{R}^{13}\text{R}^{14}$, worin M^3 Silicium ist und
 20 R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden eine $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -kohlenwasserstoff-
 haltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl, Trialkylsilyl, insbe-
 sondere Trimethylsilyl, Triarylsilyl oder eine Alkyl-Aryl-Silyl
 Gruppe bedeuten. Besonders bevorzugte Gruppen für B sind $\text{Si}(\text{Me})_2$,
 $\text{Si}(\text{Ph})_2$, $\text{Si}(\text{MeEt})$, $\text{Si}(\text{PhMe})$, $\text{Si}(\text{PHEt})$, $\text{Si}(\text{Et})_2$, worin Ph für sub-
 25 stituiertes oder unsubstituiertes Phenyl und Et für Ethyl steht.
 B kann auch mit einem oder mehreren Resten R^7 oder R^8 ein mono-
 oder polycyclisches Ringsystem bilden.

- Ganz besonders bevorzugt sind verbrückte Metallocenverbindungen
 30 der Formel (II),

worin

M

- 35 gleich Zirkonium ist,

 R^3

- gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine
 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl,
 40 n-Butyl, n-Hexyl oder Octyl sind, besonders bevorzugt Methyl oder
 Ethyl ist,

 R^5

- gleich sec.butyl, isopropyl, 1-methylbutyl, 1-methylpentyl, cy-
 45 clopentyl, cyclohexyl ist,

R^4 , R^6 , R^{50}
gleich Wasserstoffatome sind,

R^{20} , R^{21}

- 5 gleich oder verschieden den Indenylring in Position 4 substituieren und eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toly1, Xyly1, tert.-Butylphenyl, 3, 5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butyl-phenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Trimethylsilyl-phenyl, Methoxy-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, 10 Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C_5 - C_{18} -Heteroaryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_6 - C_{18} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Alkylaryl sind und zwei Reste R^{20} oder R^{21} ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein 15 kann, wobei R^{20} und R^{21} nicht gleichzeitig Naphtyl, Phenyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, sowie Mischungen aus Naphtyl und Phenyl sein dürfen,

X

- 20 Chlor, Methyl ist,

Q

- eine Butadiendiyl-Gruppe, welche mit dem Cyclopentadienylring ein Indenylsystem bildet, welches seinerseits durch R^{20} substituiert 25 sein kann, Heteroaryl die mit dem Cyclopentadienylring Azapentalene, Thiopentalen oder Phosphorpentalene bilden, welche ihrerseits durch R^{20} substituiert sein können, ist,

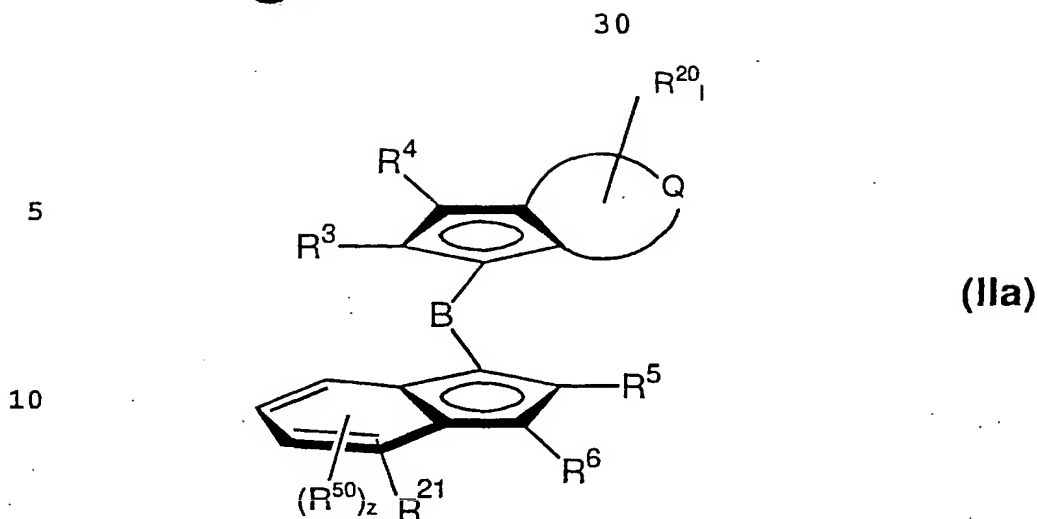
1,

- 30 gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 ist,

B

- ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet, wobei bevorzugt B gleich $Si(Me)_2$, $Si(Ph)_2$, 35 $Si(Et)_2$, $Si(MePh)$ ist.

- Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Ligandensysteme der Formel (IIa), in der die Reste die gleiche Bedeutung wie unter Formel 40 (II) haben.



15 Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formeln I und II sind hochaktive Katalysatorkomponenten für die Olefin-Copolymerisation. Je nach Substitutionsmuster der Liganden können die Metallocene als Isomerengemisch anfallen. Die Metallocene werden für die Polymerisation bevorzugt isomerenrein eingesetzt.

20 Statt der reinen chiralen verbrückten Metallocenverbindungen der Formeln (I) und (II) pseudo-(rac) können bei der Katalysatorherstellung auch Gemische aus den Metallocenen der Formeln (I) und (II) und den entsprechenden pseudo-meso Metallocenen zur Katalysatorherstellung eingesetzt werden.

Bevorzugt werden die pseudo-rac isomeren Metallocene der Formeln (I) und (II) eingesetzt, sinnvoll ist aber auch die Verwendung von pseudo-rac-angereicherten rac/meso-Mischungen. Die Begriffe, pseudo-rac, und, pseudo-meso, sind so zu verstehen, wie sie in der Schrift WO 00/31090 auf Seite 8 als Formeln II und IIa offenbart ist.

Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäßen Metallocene sind:

- ✓ Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(3', 5'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-hafnuimdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-titandichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkonium-dichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(1-naphthyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(2-naphthyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(2', 4', 6'-trimethylphenyl)-indenyl)-L-zirkonium-dichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(3', 5'-dimethylphenyl)-indenyl)-L-zirkonium-dichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(3', 5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(2', 4', 6'-trimethylphenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(9-phenanthryl)indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-phenyl)-6-isopropyl-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-1-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-2-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-phenyl-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-(1-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-(2-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-propyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-phenyl-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(1-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(2-naphtyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-n-butyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-n-butyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl) -L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)
 20 -L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-phenyl-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(1-naphthyl)-6-isopropyl-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(2-naphthyl)-6-isopropyl-indenyl)
 30 -L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-hexyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl)-L-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-azapentalen)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapentalen)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-phosphapentalen)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-azapentalen)-L-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-thiapentalen)-L-zirkoniumdichlorid
 40 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-phosphapentalen)-L-zirkoniumdichlorid.

Hierbei kann L = ②-isopropyl-4,5 benz-indenyl); ②-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl); ②-sec.butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl); ②-isopropyl-4-phenyl-indenyl); ②-isopropyl-4-(2-naphthyl)-indenyl); ②-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl); ②-sec. butyl-4-phenyl-indenyl); (2-sec. butyl-4-phenyl-indenyl); (2-sec. butyl-4,5 benz-indenyl);

(2-sec. butyl-4-(2-naphthyl)-indenyl);
(2-sec. butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl); (2-(1-methylpentyl)-4,5
benz-indenyl); (2-(1-methylpentyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-in-
denyl); (2-(1-methylbutyl)-4-phenyl-indenyl); (2-isopren-
5 tyl-4-(2-naphthyl)-indenyl); (2-(1-methylbutyl)-4-(1-naphthyl-in-
denyl); (2-(1-methylbutyl)-4,5 benz-indenyl); (2-(1-methyl-
butyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl); (2-(1-methyl-
pentyl)-4-phenyl-indenyl); (2-(1-methylbutyl)-4-(2-naphthyl)-in-
denyl); (2-(1-methylbutyl)-4-(1-naphthyl)-indenyl); (2-cyclopen-
10 tyl-4,5 benz-indenyl); (2-cyclopentyl-4-(4'-tert.-butyl-phe-
nyl)-indenyl); (2-cyclopentyl-4-phenyl-indenyl); (2-cyclopen-
tyl-4-(2-naphthyl-indenyl); (2-cyclopentyl-4-(1-naphthyl-inde-
nyl); (2-cyclohexyl-4,5 benz-indenyl); (2-cyclohexyl-4-(4'-tert.-
butyl-phenyl)-indenyl); (2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl); (2-cy-
15 clohexyl-4-(2-naphthyl)-indenyl); (2-cyclohe-
xyl-4-(1-naphthyl)-indenyl); (2-(1-methylbutyl)-4-(acenaphth-phe-
nyl)-indenyl); (2-isopropyl-4-(acenaphth-phenyl)-indenyl);
(2-sec. butyl-4-(acenaphth-phenyl)-indenyl); (2-(1-methyl-
butyl)-4-(acenaphth-phenyl)-indenyl); (2-(1-methylbutyl)-4-(ace-
20 naphth-phenyl)-indenyl); (2-(1-methylpentyl-4-(acenaphthylphe-
nyl)-indenyl); (2-cyclopentyl-4-(acenaphth-phenyl)-indenyl);
(2-cyclohexyl-4-(acenaphth-phenyl)-indenyl) sein. Weiterhin be-
vorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen, die
entsprechenden Zirkon- η^4 -Butadien-Verbindungen, bevorzugt sind au-
25 ßerdem Zirkoniumfragmente wie in Aktenzeichen P19854350 (Deut-
sches Patentamt) beschrieben, sowie die entsprechenden Verbindun-
gen mit Si(Ph)_2 -, Si(MeEt) -, Si(PhMe) -, Si(PHEt) - und Si(Et)_2 -
Brücke.

30 Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formeln I und II eignen
sich insbesondere als Bestandteil von Katalysatorsystemen zur
Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von mindestens
einem Olefin in Gegenwart eines Katalysators, der mindestens ei-
nen Cokatalysator und mindestens ein Metallocen enthält.

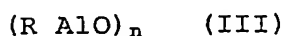
35

Der Cokatalysator, der zusammen mit einem erfindungsgemäßen Me-
tallocene der Formeln I und II das Katalysatorsystem bildet, ent-
hält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder
einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Re-
40 aktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung
überführt.

Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysator-
system enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung
45 vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ioni-

schen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

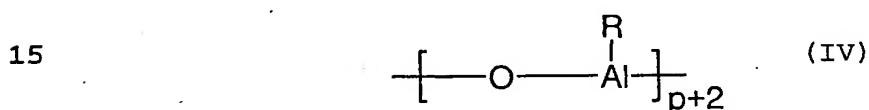
Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen
5 Formel (III)



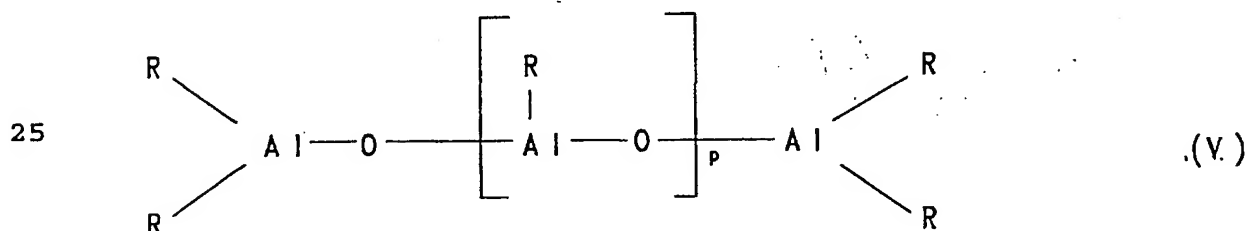
verwendet.

10

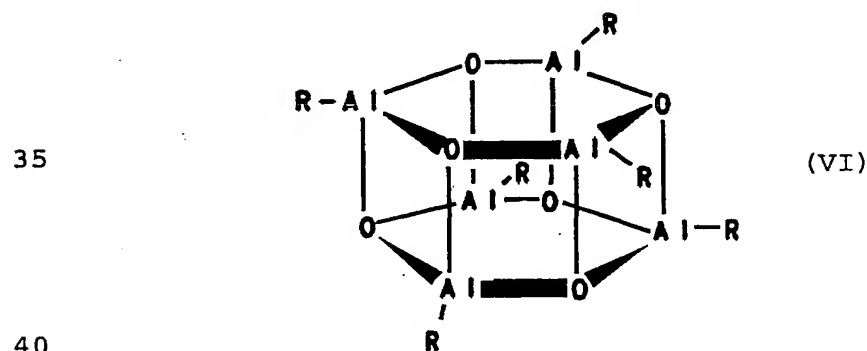
Weitere geeignete Aluminosilane können z.B. cyclisch wie in Formel (IV)



20 oder linear wie in Formel (V)



30 oder vom Cluster-Typ wie in Formel (VI)



sein. Derartige Aluminoxane werden beispielsweise in JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969, beschrieben.

Die Reste R in den Formeln (III), (IV), (V) und (VI) können gleich oder verschieden sein und eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, 5 bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

- 10 Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.
- 15 Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminium-kohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminium-kohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser)
- 20 in einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird.

Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR₃ + AlR'₃) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A-0,302,424).

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5 Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

Beispiele für Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran, Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5-trifluorophe-

nyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate, SbF_6^- , CF_3SO_3^- oder ClO_4^- . Als kationisches Gegenion werden Lewis-Basen wie z.B. Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, 10 Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyl-diphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphenylcarbenium eingesetzt.

15 Beispiele für solche erfindungsgemäßen ionischen Verbindungen sind

- Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,
20 Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,
Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,
25 Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,
30 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
35 Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
40 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.

45

Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

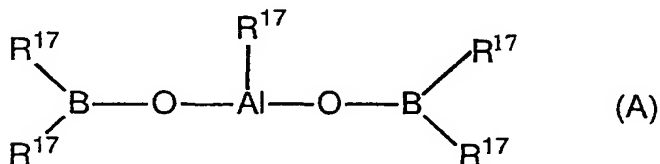
Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie z.B.

- 10 7,8-Dicarbaundecaboran(13),
 Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,
 Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,
 Tri(butyl)ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,
 4-Carbanonaboran(14) Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,
 15 Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,
 Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,
 Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,
 Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,
 Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,
 20 Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,
 Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat)cobaltate(III),
 Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)ferat(III)
 25 von Bedeutung.

Als Cokatalysatorsysteme sind ebenfalls Kombinationen aus mindestens einem Amin und einem Träger mit elementorganischen Verbindungen, wie sie im Patent WO 99/40129 beschrieben sind, von
 30 Bedeutung.

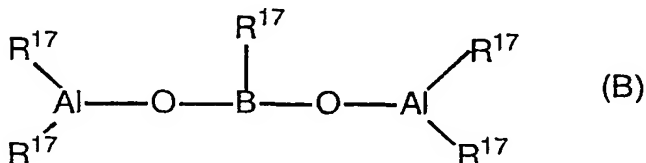
Bevorzugte Cokatalysatorsysteme sind die Verbindungen der Formeln (A) und (B),

35



40

45



worin R^{17}

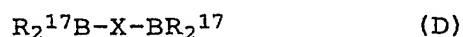
5

ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder
 10 C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl bedeuten. R^{17} kann auch eine $-OSiR_3$ -Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^{17} außer einer weiteren $-OSiR_3$ -Gruppe haben.

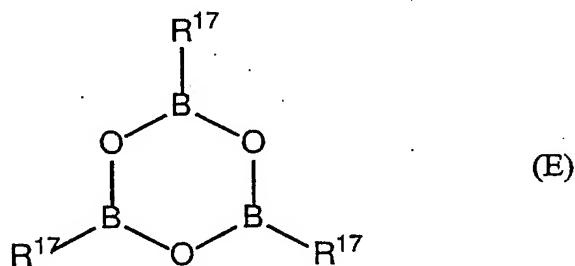
Als weiterer bevorzugter Cokatalysator sind darüber hinaus allge-
 15 mein Verbindungen anzusehen, die durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (C) und/oder (D) und/oder (E) mit mindestens einer Verbindung der Formel (F) entstehen.



20

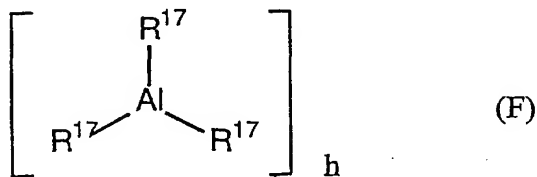


25



30

35



40 worin

R^7

ein Wasserstoffatom oder eine borffreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkyl-
 45 aryl sein kann und worin

R^{17}

die gleiche Bedeutung wie vorstehend genannt hat,

X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder ein C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,

D ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,

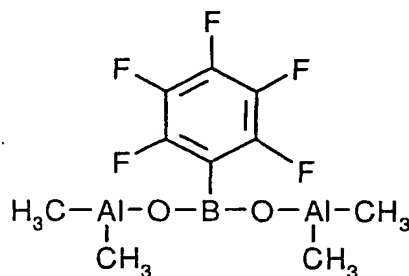
f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei z + y ungleich 0 sind,

h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

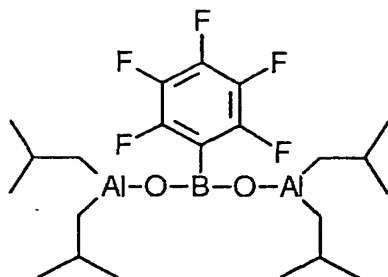
Gegebenenfalls werden die bimetallischen Verbindungen mit einer Organometallverbindung der Formel VIII [M⁴R¹⁹_q]_k kombiniert, worin M⁴ ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, R¹⁹ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₇-C₄₀-Aryl-alkyl oder C₇-C₄₀-Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet, q eine ganze Zahl von 1 bis 3 und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Beispiele für die cokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln A und B sind



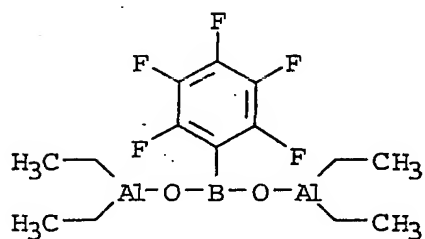
42

5



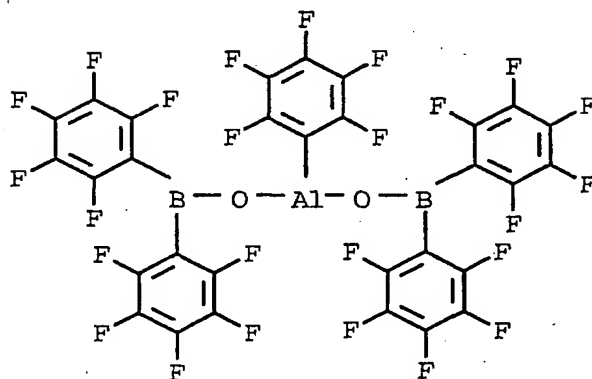
10

15



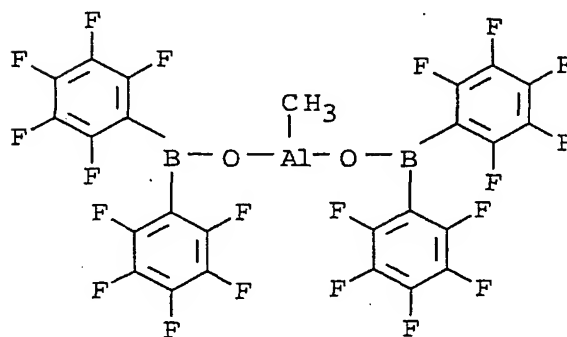
20

25



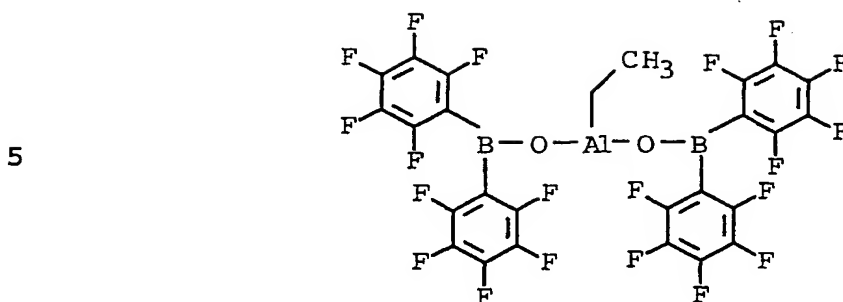
30

35



40

45



Bei den Organometallverbindungen der Formel VIII handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewisäuren worin M^4 für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel VIII sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Diethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan.

15

20

25 Als weitere Cokatalysatoren, die ungeträgert oder geträgert vorliegen können, sind die in EP-A-924223, DE 19622207.9, EP-A-601830, EP-A-824112, EP-A-824113, WO 99/06414, EP-A-811627, WO97/11775, DE 19606167.9 und DE 19804970 genannten Verbindungen zu verwenden.

30 Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

35 Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2,3,4,5,13,14,15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium, Titan und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO , ZrO_2 , TiO_2 oder B_2O_3 , um nur einige zu nennen.

40

45

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben.

Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan,

Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der oben beschriebenen Metallocen-Komponenten in einem geeigneten Lösemittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

Ein Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte:

- a) Herstellung einer Metallocen/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Löse- oder Suspensionsmittel, wobei die Metallocen-Komponente eine der zuvor beschriebenen Strukturen besitzt.
- b) Aufbringen der Metallocen/Cokatalysatormischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger
- c) Entfernen des Hauptanteils an Lösemittel von der resultierenden Mischung

- d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
- e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.

- Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung der Metallocen/Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Metallocen- und Cokatalysatorkomponenten in dem gewählten Lösemittel löslich ist.
- Beispiele für geeignete Lösemittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan; Cycloalkane wie Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten wie Benzol, Toluol. Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.
- Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10 : 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1.

Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30 % ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10 %igen Lösungen ist aber auch möglich.

- Zur Voraktivierung wird das Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminoxans in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst. Es ist auch möglich, das Metallocen getrennt in einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Voraktivierungszeit beträgt 1 Minute bis 200 Stunden.

- Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (25 °C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 50 und 100 °C.

- Die voraktivierte Lösung bzw. das Metallocen/Cokatalysator-Gemisch wird anschließend mit einem inerten Trägermaterial, üblicherweise Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösemittel vorliegt, vereinigt. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Die voraktivierte Metallocen-Cokatalysator-Lösung bzw. das Metallocen-Cokatalysatorgemisch kann zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte Lösung eingetragen werden.
- 10 Das Volumen der voraktivierten Lösung bzw. des Metallocen-Cokatalysatorgemisches kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.
- 15 Die Temperatur, bei der die voraktivierte Lösung bzw. das Metallocen-Cokatalysatorgemisch mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird, kann im Bereich zwischen 0 und 100 °C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich.
- 20 Anschließend wird das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösemittels als auch
- 25 der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösemittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden
- 30 bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30 und 60 °C erfordert. Das freie Lösemittel ist der sichtbare Anteil an Lösemittel in der Mischung. Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist.
- 35 Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasser-
- 40 stoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.
- Das erfindungsgemäß dargestellte geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt
- 45 oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden.

Die Ausführung der Vorpholymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben.

Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins bevorzugt eines α -Olefins (beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyltrimethylvinylsilan) als modifizierende Komponente oder ein Antistatikum (wie in US Serial No. 08/365280 beschrieben) zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiv zu Metallocenkomponente Verbindung I beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 bis 20 : 1.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel I. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

- Bevorzugt werden Olefine der Formel $R_m-CH=CH-R_n$ polymerisiert, worin R_m und R_n gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und R_m und R_n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.
- Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 20, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Buten Hexen oder Vinylcyclohexan, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylidenbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 0 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200 °C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

15

Das Katalysatorsystem kann dem Polymerisationssystem pur zugeführt werden oder zur besseren Dosierbarkeit mit inerten Komponenten wie Paraffinen, Ölen oder Wachsen versetzt werden. Bei der Polymerisation kann außerdem ein Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polymere (im folgenden auch erfindungsgemäße (Co) Polymere) zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

Die erfindungsgemäßen (Co)Polymere sind sowohl Homo- als auch Random-Copolymere des Propylens. Ihre Molmasse M_w (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) liegt im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol und ihr M_w/M_n (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) liegt im Bereich von 1.8 bis 4.0, vorzugsweise 1.8 bis 3.5. Random-Copolymere des Propylens enthalten in untergeordneten Mengen mit Propylen copolymerisierbare Monomere, beispielsweise C_2 - C_8 -Alk-1-ene wie u.a. Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en oder 4-Methyl-1-penten. Es können auch zwei oder mehr verschiedene Comonomere verwendet werden; man erhält dann z.B. Random-Terpolymere.

40

Besonders geeignet sind u.a. Homopolymere des Propylens oder Copolymere des Propylens mit bis zu 50 Gew.-% einpolymerisierter anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen. Die Copolymere des Propylens sind hierbei statistische Copolymere oder Block- oder Impactcopolymere. Sofern die Copolymere des Propylens statistisch aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bis

zu 1 Gew.-%, andere Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, But-1-en- 4-Methyl-1-penten oder ein Gemisch aus Ethylen und But-1-en, Ethylen und 1-Hexen oder Ethylen und 4-Methyl-1-penten.

5

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind weiterhin Block- oder Impactcopolymere des Propylens, bei denen man in der ersten Stufe ein, z.B. erfindungsgemäßes, Propylenhomopolymer oder ein erfindungsgemäßes Random-Copolymer des Propylens mit 0,001 bis 10 15 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 6 Gew.-%, anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen (z.B. Ethylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propylen-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-%, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymer zusätzlich noch 15 weitere C₄-C₈-Alk-1-ene (z.B. Ethylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propylen-Ethylen-Copolymers (enthaltend gegebenenfalls als weitere Monomere Ethylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) hinzupolymerisiert, daß das in der 20 zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew-% aufweist.

Erfindungsgemäße Propylenhomo- und -copolymere sind gekennzeichnet durch einen Gehalt meso-konfigurierter Dyaden (gemessen mit 25 ¹³C-NMR-Spektroskopie, siehe Beispiele) von mindestens 90 %, bevorzugt von mindestens 95 % und besonders bevorzugt von mindestens 98 %.

Erfindungsgemäße Random-Copolymere zeichnen sich durch einen Mindestgehalt an 2,1-Insertionen (gemessen mit ¹³C-NMR-Spektroskopie, siehe Beispiele) von Propenmonomeren ((intra-chain-)Regiofehler) aus. Die erfindungsgemäßen Random-Copolymere haben mindestens vier, bevorzugt mindestens sechs und besonders bevorzugt mindestens 7,5 (intra-chain-)Regiofehler pro Polymerkette. Diese 35 Eigenschaft der erfindungsgemäßen Copolymere wird derzeit durch folgende mechanistische Theorie, deren Richtigkeit aber nicht als einschränkend für den Gegenstand der Erfindung gemeint ist, erklärt: Nicht-erfindungsgemäße Random-Copolymere werden mit single-site-Katalysatoren (z.B. Metallocenkatalysatoren) erzeugt, 40 die der wachsenden Polymerkette nach einem Regiofehler einen Kettenabbruch auf ein koordiniertes Ethylen gestatten. Dieser Reaktionsweg führt zu einer Z-2-Butenylendgruppe (die vom im Reaktor gegebenenfalls vorhandenen Wasserstoff zu einer n-Butylgruppe reduziert werden kann) und zu einem niedrigen Gehalt von (intra-chain-)Regiofehlern. Mittelbar führt dieser Mechanismus im Allgemeinen zu sinkenden Molmassen bei steigendem Ethyleneinbau. Bei 45 den erfindungsgemäßen Copolymeren unterdrückt das erfindungs-

gemäße Katalysatorsystem den geschilderten Kettenabbruchsmechanismus, an Regiofehler schließt sich eine Kettenfortsetzung an. Mittelbar führt dies zu Copolymeren, deren Molmasse mit steigendem Ethyleneinbau wächst.

5

Random-Copolymere, die mit single-site-Katalysatoren (z.B. Metallocenkatalysatoren) erzeugt werden, zeichnen sich beispielsweise gegenüber Ziegler-Natta-katalysierten Copolymeren mit vergleichbarem Comonomereneinbau durch eine Reihe von Eigenschaften
10 aus.

- So weisen single-site-katalysierte Copolymere eine gleichmäßige Comonomer-Verteilung über ihr Molmassenspektrum auf. Eine solche Verteilung kann z.B. über eine gekoppelte GPC-IR-Messung bestimmt werden.
15
- In single-site katalysierten Copolymeren sind die Comonomeren statistisch verteilt, während Ziegler-Natta-katalysierte Copolymere das Comonomer schon bei niedrigen Einbauraten eher
20 blockweise einbauen. Sie schwankt nur wenig, sofern die Fraktionen hinreichend großen Anteil (mindestens 10 %) am Gesamtpolymer haben. Bei erfindungsgemäßen Copolymeren schwankt der Einbau um maximal 10 %, bevorzugt um maximal 5 %, besonders bevorzugt um maximal 1,5 % zwischen den Fraktionen mit hinreichend großen Anteil.
25
- Single-site-katalysierte Copolymere zeichnen sich durch eine enge Molmassenverteilung ex Reaktor (im Allgemeinen $M_w/M_n \leq 3,5$) aus. Ziegler-Natta-katalysierte haben ex Reaktor breitere Molmassenverteilungen.
30
- Ferner zeichnen sich single-site-katalysierte Copolymere durch einen niedrigen Anteil löslicher Anteile aus. Bei einem Einbau von 10 mol% Ethylen liegt der etherlösliche Anteil
35 unter 2 Gew.%.

Eine Kombination aus obengenannten Merkmalen führt außerdem dazu, dass die erfindungsgemäßen Polymere (Homo- und Copolymere) bei einer TREF (Meßmethode siehe Beispiele) innerhalb eines engen
40 Temperaturbereichs eluiert werden. Bei den erfindungsgemäßen Homo- und Random-Copolymeren werden 80 bis 100 Gew.-% innerhalb eines Temperaturintervalls eluiert, dass sich von 15 °C unterhalb bis 15 °C oberhalb der Temperatur mit der maximalen Elution ("Peaktemperatur") erstreckt. Bevorzugt erstreckt sich der Bereich
45 reich von 15 °C unterhalb bis 10 °C oberhalb der Peaktemperatur

und besonders bevorzugt von 10 °C unterhalb bis 10 °C oberhalb der Peaktemperatur.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet. Die Formteile zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Zähigkeit, auch bei Temperaturen unter 20°C, in Verbindung mit hoher Steifigkeit aus.

10

Formkörper (z.B. Spritzgußartikel) aus den erfindungsgemäßen Blockpolymeren werden im allgemeinen mit den üblichen, dem Fachmann bekannten, Spritzgießverfahren hergestellt und weisen eine neuartige Eigenschaftskombination von Steifigkeit, Zähigkeit und Transparenz auf und haben zudem geringen Weißbruch.

15

Der E-Modul, als Maß für die Steifigkeit der erfindungsgemäßen Copolymeren, gemessen im Zugversuch nach ISO 527, liegt im allgemeinen im Bereich von 500 bis 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 2000 ganz besonders bevorzugt in Bereich von 900 bis 1400 MPa.

Die Charpy-Schlagzähigkeit, als Maß für die Zähigkeit der erfindungsgemäßen Copolymeren, gemessen nach ISO 179-2/1eU, liegt, bei 23 °C bei > 200 kJ/m² und bei - 20 °C bei > 20 kJ/m². Bevorzugt wird bei 23 °C kein Bruch des Prüfkörpers registriert.

Der Haze, als Komplementärwert für Transparenz (%Transparenz - %Haze = 100 %), bestimmt nach ASTM D 1003, beträgt für die erfindungsgemäßen Copolymeren vorzugsweise weniger als 40 %, besonders bevorzugt weniger als 30 %.

Die erfindungsgemäßen Spritzgieß-Artikel können noch die üblichen Thermoplast-Additive in den üblichen Mengen enthalten. Als Additive kommen in Frage Antistatika, Gleitmittel, wie Fettsäureamide, beispielsweise Erucasäureamid, Stabilisatoren, Brandschutzmittel, Neutralisationsmittel, wie Calciumstearat, Pigmente, Farbstoffe wie Pigmentfarbstoffe oder Flüssigfarben, Ruß, und außerdem anorganische Füllstoffe wie Talkum, Kreide, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciummagnesiumcarbonat, Siliciumdioxid, Titandioxid, Glasfasern sowie organische Füllstoffe wie Polyester, Polystyrol, Polyamid und halogenierte organische Polymere.

45

Bevorzugte Additive sind außerdem Nukleierungsmittel, wie Talkum, Alkali-, Erdalkali- oder Aluminium-Salze von Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylaryl-Carbonsäuren, bestimmte Polymere, wie Polyvinylcyclohexan oder Polycyclopenten, sowie Polyhydroxyverbindungen, wie Sorbitolderivate. Bevorzugt sind Talkum, Aluminium-, Alkali- und Erdalkali-Salze cyclischer Arylalkylcarbonsäuren, sowie Sorbitolderivate. Besonders bevorzugt sind Sorbitolderivate.

- 10 Die erfindungsgemäßen Homo- und Copolymere sind zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper, Fasern, Filamenten, Spritzgußteilen, Folien, Platten oder Grobholzkörpern (z.B. Rohren) geeignet.
- 15 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere sind gut geeignet zur Herstellung von Formkörpern mittels Spritzgieß- und Extrusionsverfahren. Insbesondere zur Herstellung von Spritzgießartikeln für diverse Verwendungen, wie exemplarisch im Folgenden beschrieben.
- 20 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere sind geeignet für Verwendungen (Anwendungen)

im Audio/Video/Computer-Bereich

- wie SACD/DVD/CD/Minidisc/CD-ROM Verpackungen, Cassettenhüllen, 25 Boxen für Disketten und Bänder, Chip-Karten, Chip-Karten-Schutzhüllen;

im Medizinbereich

- wie Petrischalen, Küvetten, Blutanalyseröhrchen, Pipetten, Ein- 30 malpipettenspitzen, Arzneimittelverpackungen, insbesondere Dosen, Tuben, Röhrchen, Blister oder Deckel, Spritzenzylinder und Spritzenstempel;

- für Molkerei- und Lebensmittel-Verpackungen, insbesondere auch 35 für Kühl- und Tiefkühl-Anwendungsbereiche, wie Joghurtbecher, Desserbecher, Milch- und Milchprodukte-Verpackungen wie Käseverpackungen, Feinkostbecher, Portionsbehälter, Menüschalen, Tuben, Flaschen, wie Ketchupflaschen, Flaschenverschlüsse, Kühl- und Tiefkühlbehälter, wie Eiscremebehälter;

- 40 im Haushaltsartikelbereich, insbesondere auch für Kühl- und Tiefkühl-Anwendungsbereich, wie Trinkbecher, Geschirr, Schüsseln, Behälter für Lebensmittel, insbesondere für den Kühl- und Tiefkühlbereich, wie Käsedosen 45 oder Wurstdosen, Mikrowellenanwendungen, Catering, spritzgeblasene Behälter, Flaschen, Tuben, Abfallbehälter, Filtergehäuse,

Kleiderbügel, Isolierkannen, Babyflaschen, Deckel für Babyflaschen, Schnullerteile, Kartuschen, Klipse;

im Büroartikelbereich,

- 5 wie Ablagekästen, Sortierkästen, Magazinkästen, Papierkörbe, Stehsammler, Ordner, Ordnerücken, Zeichenutensilien, Kartuschen, Tintenpatronen, Bürogeräte wie Locher oder Hefter, Schreibgeräte wie Schreiberhülsen oder Textmarker;

- 10 im Kosmetikverpackungsbereich,

wie Creme- und Zahnpastenbehälter, beispielsweise Tuben oder Dosierspender, Salbenbehälter, Kappen, Flaschen, Tuben, Hülsen, Dosen, Boxen wie Feuchttuchboxen, Deoroller (Kugel und Gehäuse), Verschlüsse, Kappen, Deckel allgemeiner Art;

- 15

im Waschmittelverpackungsbereich,

für Waschmittel-Verkaufsverpackungen wie Containerboxen, Flaschen oder Tuben, Dosierbehälter, Dosierkugeln;

- 20 im Sanitärbereich,

wie Zahnbürstenköcher, Becher, Bürstenkörper, Naßrasiererkörper, Ablagen im Badezimmer, Badezimmermöbel, Spiegelschränke, Toilettensitze und Toilettendeckel, Seifenspender;

- 25 im Elektrogerätebereich,

wie Kaffeemaschinengehäuse, Sichtfenster für Kaffeemaschinen oder Wasserkocher, Eierkocherabdeckungen, Kühlschrank- und Gefriergeräte-Innenteile wie Verkleidungen, Gemüsefächer oder Lagerkörbe, Personenwaagen, Bügeleisen, Lampenabdeckungen, Elektro-

- 30 gerätegehäuse z. B. Computer- und Monitor-Gehäuse, Werkzeuggehäuse;

im Lager- und Transportbehälterbereich,

wie Schraubenbehälter, Werkzeugbehälter, Blister-Verpackungen,

- 35 Kisten, Körbe, Flaschen, Tuben, Kartuschen, Köcher, Paletten, Sichtfenster, Transportbehälter, Schmuck- und Geschenkverpackungen, Wandhalter;

im Spielzeugbereich,

- 40 wie Spielzeuge oder Spielzeugteile sowie deren Verpackung, beispielsweise Spielkartenverpackungen, Spielzeug-Aufbewahrungsbehälter;

im Laborbedarfsbereich,

- 45 wie Meßbecher, Meßzylinder, Laborflaschen, für beispielsweise aggressive Substanzen, Eimer, Köcher;

im Kraftfahrzeugbereich,
wie Abdeckungen für Innenbeleuchtungen, Glasersatz, Polycarbonat-
oder Polystyrol-Ersatz, schlagzähe Innenverkleidungen und Außen-
verkleidungen;

5

im Möbelbereich, vorzugsweise für Möbel im Außenbereich,
wie transparente, eingefärbte oder nicht eingefärbte Gartenmöbel;

im Gartenbedarf,

10 wie Blumenkästen, Blumentöpfe, Gießkannen, Wasserbehälter,
Komposter, Eimer, Beregnungssysteme, Teile von Gartengeräten.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht
einschränkende Beispiele erläutert.

15

I Synthese der Metallocene

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organome-
tallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und
20 Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-
Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon
gespült und über Molsieb absolutiert.

Die Darstellung von Heteropentalensystemen erfolgt nach einer
25 Vorschrift von Ewen et al. , Metalorganic Catalysts for Synthesis
and Polymerisation, 1999, Springer-Verlag, 150-169.

Beispiel 1: Darstellung von 2-Chlorisopentyrophenon

30 29.2 g (mmol) Magnesiumspäne werden mit 80 ml THF vorgelegt. Dazu
werden nach Starten mit 1/60 (2 ml) der Gesamtmenge des 1-Isobu-
tylbromids die Restmenge der 136 ml (mmol) Isobutylbromid ver-
dünnt mit 300 ml THF unter Rückfluß innerhalb von 1 h zugetropft.
Danach wird die dunkelbraune Lösung noch 1 h am Rückfluß erhitzt.
35 Anschließend werden 15 ml DME zugegeben. Die auf Raumtemperatur
abgekühlte Grignardsuspension wird über eine Kanüle portionsweise
zu einer Suspension von 305 mg (mmol) Kupfer [I] iodid und 137.6
g (mmol) 2-Chlorbenzonitril gelöst in 240 ml THF zugegeben. Gegen
Ende der Grignardzugabe wird die Suspension 2 h am Rückfluß er-
40 hitzt. Zu der stark gerührten Suspension wird eine Lösung von 327
ml Wasser zugetropft. Anschließend werden 218 ml 37% Salzsäure in
20 Minuten zugegeben. Die Emulsion wird 1 h bei 50 °C stark ge-
rührt, danach wird die wäßrige Phase von der organischen Phase
abgetrennt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und an-
45 schließend der Rückstand mit 50 ml Toluol versetzt. Das Toluol
wird am Rotationsverdampfer entfernt, wobei das restliche Wasser
azeotrop abdestilliert wird. Das Rohprodukt wird ohne weiter Rei-

nigung für die nächste Stufe eingesetzt. Man isoliert 205.5 g Rohprodukt welches ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt wird.

5 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.37-7.26 (m, 4H, arom-H), 2.81 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-H}$), 2.23 (m, 1H, CH-H), 0.97 (d, 6H, Isopropyl- CH_3).

Beispiel 2: Darstellung von 2-Isopropyl-7-chlor-1-indanon

10 134 g (mmol) 2-Chlorpentyrophenon werden bei Raumtemperatur zusammen mit 200.6 g (mmol) Urotropin vorgelegt und mit 173.6 g (mmol) Acetanhydrid tropfenweise versetzt. Die resultierende Mischung wird 4.5 Stunden bei 80°C gerührt. Nach beendeter Reaktion werden bei 80°C 142.3 ml Wasser und anschließend 360 g 20%ige NaOH
15 zugegeben und die zähe Reaktionsmasse in Lösung gebracht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird zweimal mit insgesamt 400 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit insgesamt 200 ml 10%iger Salzsäure gewaschen und über 140 g Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung organische Dichlormethanphase wird innerhalb von 2.5 Stunden zu 273 ml konzentrierter, 70°C warmer Schwefelsäure getropft, wobei die Zutropfrate so gewählt wird, daß die Temperatur der Schwefelsäure-Lösung während der Reaktion durch Abdestillieren von Dichlormethan 70°C nicht unterschreitet. Anschließend läßt man die Schwefelsäure-Lösung auf
25 Raumtemperatur abkühlen und gibt die abgekühlte Lösung unter kräftigem Rühren zu 1000 ml Eiswasser. Danach wird die Schwefelsäure-Lösung dreimal mit insgesamt 700 ml Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit 250 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und über 140 g Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das entstandene Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum über eine Vigreux-Kolonne mit Kolonnenkopf destilliert. Man erhält 67.34 g (47%) 2-Isopropyl-7-chlor-1-indanon als gelbe Flüssigkeit.

35

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.39-7.28 (m, 3H, arom-H), 3.14 (dd, 1H, $\text{CH}_2\text{-H}$), 2.91 (dd, 1H, $\text{CH}_2\text{-H}$), 2.70 (m, 1H, CH-H), 2.42 (m, 1H, Isopropyl-CH), 1.08, 0.84 (je d, je 3H, Isopropyl- CH_3).

40 Beispiel 3: Darstellung von 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indanon

28.0 g (mmol) 2-Isopropyl-7-chlor-1-indanon, 28.64 g (mmol) 4-tert.-Butylphenyl-boronsäure, 35.56 g (mmol) Natriumcarbonat,
45 302 ml (mmol) Ethylenglykol und 21.6 ml Wasser werden vorgelegt. Die Mischung wird mehrfach durch vorsichtiges Anlegen eines Ölpumpenvakuums und anschließendes Belüften mit Argon entgast und

mit Argon gesättigt. Es wird auf 80 °C erhitzt und anschließend unter kräftigem Rühren eine frisch bereitete Katalysatorlösung aus 60.23 mg (mmol) Palladiumacetat, 1.79 ml (mmol) einer wäßrigen TPPTS-Lösung (0.6 molar) in 25 ml Wasser hinzugegeben und das
5 Reaktionsgemisch 5 h unter Rückfluß und weiterem Rühren bis zum vollständigen Umsatz erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 300 ml Wasser hinzugegeben. Nach weiterem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Ethylenglykolphase noch 6-mal mit insgesamt 900 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen wer-
10 den zweimal mit insgesamt 250 ml Natriumchloridlösung gewaschen und mit 150 g Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknen des Rückstandes und anschließendem Destillieren im Ölpumpenvakuum werden 40 g (97%) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indanon als orange-
15 braunes, zähes Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.39-7.24 (m, 7H, arom-H), 3.17 (dd, 1H, CH₂-H), 2.94 (dd, 1H, CH₂-H), 2.63 (m, 1H, CH-H), 2.38 (m, 1H, Isopropyl-CH), 1.31 (s, 9H, tert.butyl-H), 1.06, 0.78 (je d, je 3H, Isopropyl-CH₃).

20

Beispiel 4: Darstellung von 2-Isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden

4.83 g (mmol) Natriumborhydrid und 39.1 g (mmol) 2-Isopro-
25 pyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indanon werden in 118 ml Toluol vorgelegt. Bei 50°C werden 22.5 ml Methanol langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung 6 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 50 ml 2 n Schwefelsäure hinzu und rührt 30 Minuten kräftig nach. Anschließend wird das Gemisch in einen
30 Scheidetrichter überführt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase zweimal mit insgesamt 60 ml 2 n Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wird fast vollständig entfernt und anschließend zum Rückstand 200
35 ml Toluol sowie 0.4 g (mmol) p-Toluolsulfonsäure gegeben. Aus dem Reaktionsgemisch wird durch 1.5 stündiges Erhitzen am Wasserabscheider bis zum vollständigem Umsatz Wasser abdestilliert. Anschließend wird die Reaktionsmischung einmal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesium-
40 sulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Magnesiumsulfats wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 35.7 g 2-Isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden (96% Gesamtausbeute).
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.11-6.91 (m, 7H, arom-H), 6.48 (s, 1H, Olefin-H), 3.17 (s, 2H, CH₂-H), 2.55 (m, 1H, Isopropyl-CH), 1.15
45 (s, 9H, tert.butyl-H), 0.96 (d, 6H, Isopropyl-CH₃).

Das 2-Isopropyl-4-phenyl-inden (2), 2-Isopropyl-4-(2-naph-
tyl)-inden (3), 2-Isopropyl-4-(1-naphtyl)-inden (4) wird analog,
durch Kupplung mit den entsprechenden Boronsäuren wie in Beispiel
3 beschrieben, erhalten dargestellt. Die NMR-Daten dieser Ver-
5 bindungen sind in der nachstehenden Tabelle notiert.

	Aromaten- Bereich	Oelfin-H	Aliphati- sche-H	Isopropyl- CH	Isopropyl- CH ₃
10 2	7.13-6.95	6.53	3.19	2.61	0.97
3	7.45-7.30	6.24	3.67	2.81	0.98
4	7.40-7.26	6.22	3.60	2.80	0.96

Beispiel 5: Darstellung von 2-Methyl-4- (4' tert.butyl-phe-
15 nyl)1-dimethylchlorosilan-inden

20.0 g (76 mmol) 2-Methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl-inden werden in
160 ml Toluol und 5 ml DME vorgelegt. Zu dieser Lösung werden
28.4 ml (76mmol) einer Butyllithium-Lösung getropft, nach been-
20 deter Zugabe wird 1 Stunde bei 80 °C nachgerührt. Die so entstan-
dene Reaktionslösung wird langsam zu einer auf -40 °C vorgekühlten
Lösung aus 27.7 ml (229 mmol) Dimethyldichlorosilan in 260 ml THF
getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Re-
aktionsmischung über Nacht. Anschließend wird das Lösungsmittel
25 im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in
100ml Toluol aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid wird über
einer G4-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im
Ölpumpenvakuum entfernt. Man isoliert 24.8 g (98 %) des gewünsch-
ten Produktes.

30 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.3-7.0 (m, 7H, arom- H), 6.7 (s, 1H,
Olefin-H-Inden), 3.5 (s, 1H, H-Inden), 2.1 (s, 3H, CH₃), 1.3 (s,
9H, tert.Butyl), 0.3, 0.05 (je s, je 3H,
CH₃-Si).

35 Beispiel 6: Darstellung von 2-Ethyl-4- (4' tert.butyl-phe-
nyl)1-dimethylchlorosilan-inden

20.0 g (72.4 mmol) 2-Ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl-inden werden
in 153 ml Toluol und 4.8 ml DME vorgelegt. Zu dieser Lösung wer-
40 den 27.0 ml (72.4 mmol) einer Butyllithium-Lösung getropft, nach
beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei 80 °C nachgerührt. Die so ent-
standene Reaktionslösung wird langsam zu einer auf -40 °C vorge-
kühlten Lösung aus 26.3 ml (217 mmol) Dimethyldichlorosilan in
248 ml THF getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und
45 rührt die Reaktionsmischung über Nacht. Anschließend wird das Lö-
sungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rück-
stand in 100ml Toluol aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid

wird über einer G4-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum entfernt. Man isoliert 25.5 g (95 %) des gewünschten Produktes.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.3-7.0 (m, 7H, arom- H), 6.7 (s, 1H, Olefin-H-Inden), 3.6 (s, 1H, H-Inden), 2.6, 2.4 (je m, 1H, CH₂), 1.3 (s, 9H, tert. Butyl), 1.1 (t, 3H, CH₃), (0.3, 0.0 (je s, je 3H, CH₃-Si).

Beispiel 7: Darstellung von 2-Methyl-(4-thiapentalen)1-dime-
10 thylchlorosilan

20.0 g (148 mmol) 2-Methyl-(2-hydrocyclopenta[2, 1-b]-thiophen) werden in 260 ml Toluol und 8 ml DME vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 55.3 ml (148 mmol) einer Butyllithium-Lösung getropft,
15 nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei 80 °C nachgerührt. Die so entstandene Reaktionslösung wird langsam zu einer auf -40 °C vorgekühlten Lösung aus 53.9 ml (446 mmol) Dimethyldichlorosilan in 460 ml THF getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Reaktionsmischung über Nacht. Anschließend wird das Lö-
20 sungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in 100ml Toluol aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid wird über einer G4-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum entfernt. Man isoliert 29.1 g (86 %) des gewünschten Produktes.

25 ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): 7.3-6.8 (m, 2H), 6.7-6.4 (m, 1H), 4.0-3.4 (m, 2H), 2.6 (m, 3H, CH₃), 0.3, -0.05 (je s, je 3H, CH₃-Si).

Beispiel 8: Darstellung von 2-Methyl-4- (1-naphtyl)1-dimethylch-
30 lorosilan-inden

18.5 g (72 mmol) 2-Methyl-4-(1-naphtyl)-inden werden in 150 ml Toluol und 4.8 ml DME vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 26.9 ml (72mmol) einer Butyllithium-Lösung getropft, nach beendeter Zu-
35 gabe wird 1 Stunde bei 80 °C nachgerührt. Die so entstandene Reaktionslösung wird langsam zu einer auf -40 °C vorgekühlten Lösung aus 26.2 ml (216 mmol) Dimethyldichlorosilan in 250 ml THF getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Reaktionsmischung über Nacht. Anschließend wird das Lösungsmittel im
40 Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in 100ml Toluol aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid wird über einer G4-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum entfernt. Man isoliert 23.4 g (93 %) des gewünschten Produktes.

45

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.45-7.32 (m, 7H, arom- H), 6.26 (s, 1H, Olefin-H-Inden), 3.69 (s, 1H, H-Inden), 2.15 (s, 3H, CH₃), 0.46, 0.18 (je s, je 3H, CH₃-Si).

- 5 Andere Indenyl-Dimethylchlorosilan- und Heteropentalen-Dimethylchlorosilan- systeme können analog zu den oben beschriebenen Beispielen synthetisiert werden.

Beispiel 9: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

- 10 thyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)
- 16.8 g (57.7 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden werden in 131 ml Toluol und 5.0 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.5 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 20.5 g (57.7 mmol) 2-Methyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchlorosilan in 246 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 60 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Öpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) wird in einer Ausbeute von 31.6 g (90%) isoliert (Reinheit 90%).

- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.5-7.1 (m, 14H, arom- H), 6.71, 6.62 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3.31, 3.35 (je s, je 2H, CH₂-H), 2.65 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.41 (s, 3H, CH₃-H), 1.35, 1.33 (je s, je 9H, tert.-Butyl), 1.15 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), 0.0, 0.2 (je d, je 3H, Si-CH₃).

Beispiel 10: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

- 40 diyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

- 9.4 g (32.5 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden werden in 74 ml Toluol und 3 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 12.1 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf

Raumtemperatur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 12.0 g (32.5 mmol) 2-Ethyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchlorsilan in 138 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht ge-
5 rührt. Es werden 50 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des
10 Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Öpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) wird in einer Ausbeute von 19.3 g (95%) isoliert (Reinheit 90%).

15 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.48-7.12 (m, 14H, arom-H), 6.91, 6.72 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3.51, 3.47 (je s, je 2H, CH₂-H), 2.81 (m, 2H, CH₂-H), 2.65 (m, 1H, CH-Isopropyl), 1.41, 1.37 (je s, je 9H, tert.Butyl), 1.28 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), 0.98 (t, 3H, CH₃-H), 0.1, 0.3 (je d, je 3H, Si-CH₃).

20

Beispiel 11: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

16.8 g (57.7 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden
25 werden in 131.2 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.5 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer
30 Lösung aus 17.2 g (57.7 mmol) 2-Methyl-4-phenyl-1-inden-dimethylchlorsilan in 150 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 50 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und die
35 vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Öpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-inden) (2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) wird
40 in einer Ausbeute von 24.9 g (80%) isoliert (Reinheit 80%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.35-7.10 (m, 14H, arom-H), 6.89, 6.69 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3.45, 3.39 (je s, je 2H, CH₂-H), 2.55 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.39 (s, 3H, CH₃-H), 1.40 (s, 9H, tert.Butyl), 1.3 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), 0.05, 0.25 (je d, je 3H, Si-CH₃).

45

Beispiel 12: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-Methyl-(thiapentalen)(2-Isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-inden)

Es werden 8.4 g (28.9 mmol) 2-Isopropyl-4-(4' tert.butyl-phe-
5 nyl)-inden in 80 ml Toluol und 3.0 ml THF vorgelegt und mit 10.7
ml (33.9 mmol) Butyllithium-Lösung versetzt. Nach beendeter Zu-
gabe wird die Reaktionslösung auf 80 °C erhitzt und 1 Stunde bei
dieser Temperatur gerührt. Man läßt anschließend auf Raumtempera-
tur abkühlen und tropft diese Lösung innerhalb von 1 Stunde bei
10 Raumtemperatur zu einer Lösung aus 6.6 g (28.9 mmol) 2-Me-
thyl-(thiapentalen)1-dimethylchlorosilan in 140 ml Toluol . Die
entstandene Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Nacht
gerührt. Danach wird die Reaktionslösung auf 100ml Wasser gegeben
und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird ein-
15 mal mit 50 ml Toluol extrahiert und die vereinigten organischen
Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im
Ölpumpenvakuum abgezogen und man isoliert 10.2 g (75 %) des ge-
wünschten Liganden-Systems.

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.6-6.8 (m, 10H, arom-H), 6.5 (m, 1H),
20 6.6, 6.4 (je d, je 1H, H-Inden), 3.7-3.6 (dd, 2H), 3.3-3.0 (m,
2H), 2.55 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.4 (m, 3H, CH₃), 1.40 (s, 9H,
tert.Butyl), 1.25 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), -0.1, -0.3 (je d, je
3H, CH₃-Si).

25 Beispiel 13: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-
(4' tert.butyl-phenyl)-inden) (2-methyl-4,5-benzo-inden)

17.0 g (58.4 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden
werden in 135 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtempe-
30 ratur mit 21.8 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig
versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80°C erwärmt und 1 Stunde
bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtem-
peratur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung
aus 15.9 g (58.4 mmol) 2-Methyl-4,5-benzo-inden-dimethylchlorsi-
35 lan in 150 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird
bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 70 ml Wasser
hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organi-
sche Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und die vereinigten
wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert.
40 Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesium-
sulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das
Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum ge-
trocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-
(4' tert.butyl-phenyl)-inden) (2-methyl-4,5-benzo-inden) wird in
45 einer Ausbeute von 24.5 g (80%) isoliert (Reinheit 80%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.6-7.1 (m, 12H, arom- H), 6.7, 6.5 (je d, je 1H, H-Inden), 3.2, 3.05 (je s, je 2H, CH₂-H), 2.55 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.4 (s, 3H, CH₃), 1.4 (s, 9H, tert. Butyl), 1.2 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), 0.1, -0.15 (je d, je 3H, Si-CH₃).

5

Beispiel 14: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphtyl)-inden) (2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-inden)

- 10 16.6 g (58.4 mmol) 2-Isopropyl-4-(1-naphtyl)-1-inden werden in 135 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.8 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur
- 15 abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 20.7 g (58.4 mmol) 2-Methyl-7-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchlorsilan in 240 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 60 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt.
- 20 Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Öpumpenvakuum
- 25 getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphtyl)-inden) (2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-inden) wird in einer Ausbeute von 31.6 g (90%) isoliert (Reinheit 80%). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.4-7.05 (m, 17H, arom- H), 6.8, 6.6 (je d, je 1H, H-Inden), 3.2, 3.1 (je s, je 2H, CH₂-H), 2.45 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.35 (s, 3H, CH₃), 1.4 (s, 9H, tert. Butyl), 1.25
- 30 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), 0.15, -0.25 (je d, je 3H, Si-CH₃).

Beispiel 15: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl)-1-inden) (2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

35

- 13.6 g (58 mmol) 2-Isopropyl-4-phenyl-1-inden werden in 135 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.6 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen
- 40 und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 19.2 g (58 mmol) 2-Methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchlorsilan in 150 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 70 ml Wasser
- 45 hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 90 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert.

Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Öpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl)-1-inden(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) wird in einer Ausbeute von 25.9 g (85%) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.45-7.10 (m, 14H, arom-H), 6.91, 6.71 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3.45, 3.40 (je s, je 2H, CH₂-H), 2.46 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.45 (s, 3H, CH₃-H), 1.40 (s, 9H, tert.-Butyl), 1.15 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), 0.00, -0.20 (je d, je 3H, Si-CH₃).

Beispiel 16: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl)-1-inden(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)

15

13.6 g (58 mmol) 2-Isopropyl-4-phenyl-1-inden werden in 135 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.6 ml Buthyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 20.0 g (58 mmol) 2-Ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden-dimethylchlorsilan in 150 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 70 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 90 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 100 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Öpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl)-1-inden(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) wird in einer Ausbeute von 22.0 g (70%) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.48-7.13 (m, 14H, arom-H), 6.91, 6.72 (je s, je 1H, Olefin-H-Inden), 3.52, 3.47 (je s, je 2H, CH₂-H), 2.81 (m, 2H, CH₂-H), 2.65 (m, 1H, CH-Isopropyl), 1.37 (je s, je 9H, tert.-Butyl), 1.28 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), 0.96 (t, 3H, CH₃-H), 0.1, -0.3 (je d, je 3H, Si-CH₃).

Beispiel 17: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(1-naphtyl)-inden)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden)

16.8 g (57.7 mmol) 2-Isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden werden in 140 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.5 ml Buthyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) zügig versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80 °C erwärmt und

- 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und tropft diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus 20.1 g (57.7 mmol) 2-Methyl-4-(1-naphtyl)-1-inden-dimethylchlorsilan in 240 ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zu. Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es werden 60 ml Wasser hinzugegeben und die sich bildenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 800 ml Wasser gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen zweimal mit insgesamt 80 ml Toluol extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Magnesiumsulfats wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(1-naphtyl)-inden)(2-isopropyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-inden) wird in einer Ausbeute von 22.6 g (65%) isoliert.
- 15 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.6-7.1 (m, 16H, arom-H), 6.7, 6.5 (je d, je 1H, H-Inden), 3.2, 3.1 (je s, je 2H, CH₂-H), 2.45 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.35 (s, 3H, CH₃), 1.35 (s, 9H, tert.Butyl), 1.25 (d, 6H, Isopropyl-CH₃), 0.10, -0.20 (je d, je 3H, Si-CH₃).

- 20 Beispiel 18: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 36.6 g (mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 366 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 44.9 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 14.0 g (mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende orange Niederschlag über einer G3-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 50 ml THF und einmal mit 70 ml Pentan nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 23.5 g (50%).
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Pseudo-rac: 7.7-6.9 (m, 14 H, arom-H), 3.26 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.23 (s, 3H, CH₃), 1.31 (s, 18H, tert.Butyl), 1.33, 1.32 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.08, 1.03 (je d, je 3H, Isopropyl-CH₃). Pseudo-meso: 7.7-6.7 (m, 14 H, arom-H), 3.18 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.44 (s, 3H, CH₃), 1.34 (s, 18H, tert.Butyl), 1.47, 1.25 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.20 (m, 6H, Isopropyl-CH₃).

Beispiel 19: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 5 18.1 g (29 mmol) Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 181 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.7 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschlie-
- 10 Bend wird auf 0 °C abgekühlt und 6.8 g (29 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende orange Niederschlag über einer G3-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 50 ml THF und einmal mit 70 ml Pentan
- 15 nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 13.6 g (60%).
- 1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Pseudo-rac: 7.6-6.8 (m, 14 H, arom- H), 3.15 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.7, 2.5 (je m, je 1H, CH₂), 1.38, 20 1.35 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.32 (, 18H, tert.Butyl), 1.10, 1.05 (je d, je 3H, CH₃-Isopropyl), 0.85 (t, 3H, CH₃). Pseudo-meso: 7.7-6.7 (m, 14 H, arom- H), 3.25 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.6, 2.4 (je m, je 1H, CH₂), 1.50, 1.21 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.33 (, 18H, tert.Butyl), 1.20 (m, 6H, CH₃-Isopropyl), 1.05 (t, 3H, CH₃).

25

Beispiel 20: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 30 16.0 g (29 mmol) Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl)-1-inden)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 190 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 21.7 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird
- 35 auf 0 °C abgekühlt und 6.8 g (29 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 4 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende orange Niederschlag über einer G4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 60 ml THF und einmal mit 100 ml Pentan nachgewa-
- 40 schen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 11.4 g (55%).
- 1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Pseudo-rac: 7.8-7.0 (m, 15 H, arom- H), 3.24 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.22 (s, 3H, CH₃), 1.31 (s, 9H, tert.Butyl), 1.32, 1.30 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.10, 1.05 (je d, 45 je 3H, Isopropyl-CH₃). Pseudo-meso: 7.8-6.9 (m, 15 H, arom- H), 3.21 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.41 (s, 3H, CH₃), 1.33 (s, 18H,

tert. Butyl), 1.49, 1.27 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.17 (m, 6H, Iso-propyl-CH₃).

Beispiel 21: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl) zirkoniumdichlorid

17.1 g (31 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl) in 200 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 23.2 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 7.3 g (31 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende orange Niederschlag über einer G4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 60 ml THF und einmal mit 100 ml Pentan nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 10.4 g (50%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Pseudo-rac: 7.8-7.1 (m, 15 H, arom-H), 3.24 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.23 (s, 3H, CH₃), 1.31 (s, 9H, tert. Butyl), 1.32, 1.30 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.11, 1.06 (je d, je 3H, Isopropyl-CH₃). Pseudo-meso: 7.8-7.0 (m, 15 H, arom-H), 3.22 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.41 (s, 3H, CH₃), 1.33 (s, 18H, tert. Butyl), 1.49, 1.27 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.18 (m, 6H, Iso-propyl-CH₃).

Beispiel 22: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert. butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl 4-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

10.8 g (20 mmol) Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-1-indenyl)(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl) in 120 ml Toluol und 5 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 15.0 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur 4 Stunden gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 4.7 g (20 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 5 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende orange Niederschlag über einer G3-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 50 ml THF nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 6.3 g (45%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Pseudo-rac: 7.5-6.8 (m, 15 H, arom-H), 3.19 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.5, 2.3 (je m, je 1H, CH₂), 1.33, 1.31 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.32 (s, 9 H, tert. Butyl), 1.10, 1.07 (je d, je 3H, CH₃-Isopropyl), 0.87 (t, 3H, CH₃). Pseudo-meso:

7.7-6.7 (m, 14 H, arom- H), 3.27 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.6, 2.3 (je m, je 1H, CH₂), 1.35 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.34 (s, 18H, tert.Butyl), 1.25 (m, 6H, CH₃-Isopropyl), 0.93 (t, 3H, CH₃).

5 Beispiel 23: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapentenyl)(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid

16.5 g (35 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapenten)(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)inden) in 150 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 26.2 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 8.2 g (35 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 5 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende Niederschlag über einer G3-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 60 ml THF und einmal mit 80 ml Pentan nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 8.8 g (40%).

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Pseudo-rac: 7.7-6.8 (m, 10 H, arom- H), 6.6-6.5 (m, 1H, H-thionpentalen), 3.23 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.1 (m, 3H, CH₃), 1.4 (s, 9H, tert.Butyl), 1.5, 1.3 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.10, 1.05 (je d, je 3H, Isopropyl-CH₃). Pseudo-meso: 7.7-6.8 (m, 10 H, arom- H), 6.4-6.2 (m, 1H, H-thiopentalen), 3.35 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.3 (m, 3H, CH₃), 1.35 (s, 9H, tert.Butyl), 1.2 (s, 6H, Si-CH₃), 1.15 (m, 6H, Isopropyl-CH₃).

Beispiel 24: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl-4,5 benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

7.9 g (15 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5 benzo-inden)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 90 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 11.2 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 3.53 g (15 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 4 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende Niederschlag über einer G4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 60 ml THF nachgewaschen. Der Komplex wird aus einem Toluol-Pentan-Gemisch umkristallisiert. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 3.1 g (30%).

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Pseudo-rac: 8.0-6.9 (m, 12 H, arom- H), 3.15 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.25 (s, 3H, CH₃), 1.35 (s, 9H, tert. Butyl), 1.36, 1.35 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.09, 1.07 (je d, je 3H, Isopropyl-CH₃). Pseudo-meso: 8.0-6.9 (m, 12 H, arom- H), 3.39 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.25 (s, 3H, CH₃ fällt mit der rac-Form zusammen), 1.35 (s, 9H, tert. Butyl, fällt mit der rac-Form zusammen), 1.37 (s, 6H, Si-CH₃), 1.24 (m, 6H, Isopropyl-CH₃).

Beispiel 25: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert. butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl 4-(1-naphtyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

11.4 g (19 mmol) Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphtyl)-1-inden)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 150 ml Toluol und 15 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 14.3 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 4.4 g (19 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende Niederschlag über einer G4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 50 ml THF nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 5.9 g (41%).

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Pseudo-rac: 7.8-6.95 (m, 17 H, arom- H), 3.21 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.25 (s, 3H, CH₃), 1.33, 1.31 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.32 (s, 9 H, tert. Butyl), 1.09, 1.07 (je d, je 3H, CH₃-Isopropyl). Pseudo-meso: 7.9-7.07 (m, 17 H, arom- H), 3.37 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.50 (s, 3H, CH₃), 1.35 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.32 (s, 18H, tert. Butyl, fällt mit der rac-Form zusammen), 1.25 (m, 6H, CH₃-Isopropyl).

Beispiel 26: Darstellung von Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert. butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl 4-(1-naphtyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15.0 g (25 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(1-naphtyl)-1-inden)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-inden) in 170 ml Toluol und 20 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 17.9 ml Butyllithiumlösung (2.68 M in Toluol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 5.9 g (25 mmol) Zirkoniumtetrachlorid portionsweise hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur nach. Danach wird der anfallende Niederschlag über einer G4-Fritte abgetrennt

und zweimal mit je 50 ml THF und 70 ml Pentan nachgewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex in einer Ausbeute von 6.8 g (41%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Pseudo-rac: 7.8-6.95 (m, 17 H, arom- H), 3.22 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.23 (s, 3H, CH₃), 1.33, 1.31 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.32 (s, 9 H, tert. Butyl), 1.08, 1.06 (je d, je 3H, CH₃-Isopropyl). Pseudo-meso: 7.9-7.05 (m, 17 H, arom- H), 3.35 (m, 1H, CH-Isopropyl), 2.48 (s, 3H, CH₃), 1.35 (je s, je 3H, Si-CH₃), 1.32 (s, 18H, tert. Butyl, fällt mit der rac-Form zusammen), 1.22 (m, 6H, CH₃-Isopropyl).

II Katalysatorherstellung und Polymerisation

Es bedeuten

- 15 PP = Polypropylen
 MC = Metallocen
 Kat = geträgertes Katalysatorsystem
 h = Stunde
 Ndm³ = Normliter
 20 UpM = Umdrehungen pro Minute
 VZ = Viskositätszahl in cm³/g
 M_w = Molmassengewichtsmittel in g/mol
 M_w/M_n = Molmassenverteilung, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie
 25 SD = Schüttdichte in g/dm³ und
 Smp. = Schmelzpunkt in °C, ermittelt gemäß ISO 3146 durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) bei einer Aufheiz- und Abkühlrate von 10 °C / min.
 30 TT = TriadenTaktizität in Prozent ermittelt durch ¹³C-NMR-Spektroskopie
 RI = Regiofehler in %; ermittelt gem. ISO 3146 durch ¹³C-NMR-Spektroskopie

35 NMR-Messungen:

Zwischen 110 und 135 mg der Proben wurden in 10 mm-NMR-Röhrchen eingewogen und in einem Lösemittelgemisch aus Dideuterotetrachlorethan (C₂D₂Cl₄) und Hexachlorbutadien (C₄Cl₆) bei erhöhter Temperatur gelöst. Die Lösungen wurden NMR-spektroskopisch bei 353 K (Geräteeinstellung) an einem DMX 500-NMR-Spektrometer der Firma Bruker gemäß SOP 1030-038 (GLP) rotierend unter folgenden Bedingungen vermessen:

- | | | |
|------|----------------------|--------------|
| 45 • | Senderfrequenz (BF1) | 125,7577 MHz |
| • | Pulswinkel (P1) | 30° |
| • | Spektrale Weite (SW) | 250 ppm |

- Aquisitionszeit (AQ) 2,08 sec
- Wartezeit (D1) 1,92 sec
- Anzahl der Datenpunkte (TD) 131072
- Anzahl der Pulse (NS) > 8000

5

Die ^{13}C -NMR-Messung erfolgte unter breitbandiger Entkopplung der Protonen.

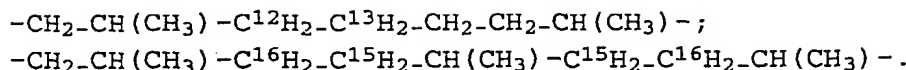
Vor der Fouriertransformation der FIDs wurde eine exponentiale
 10 Multiplikation mit einem Linebroadening-Faktor $\text{LB} = 1 \text{ Hz}$ durchge-
 führt. Nach der Fouriertransformation wurde eine lineare Basisli-
 nienkorrektur im Bereich der relevanten Signale im Bereich von
 ca. 10 bis 60 ppm durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen
 wurden auf das Signal des Dideuterotetrachlorethans bei 73.81 ppm
 15 kalibriert.

Bei der Integration der Propylen-Homopolymere wurden folgende
 Konventionen verwendet: Integrationsbereich für Signale der mm-
 Triade: 22.55 ppm bis 20.85 ppm; mr-Triade: 20.85 ppm bis 20.0
 20 ppm; rr-Triade: 20.0 bis 19.15 ppm; 2,1-Insertion: 17.35 ppm bis
 16.75 ppm; 1,3-Insertion: Summe der Integrale von 37 ppm bis 36.5
 ppm und von 30.7 bis 30.2 ppm. Es ist bekannt, dass eine einzelne
 2,1-Insertion zwei Signale im Integrationsbereich erzeugt, wäh-
 rend die regioregulären Insertionen nur ein Signal erzeugen. Zur
 25 Umrechnung der gegebenen Verhältnisse der mr-Triaden zu den
 2,1-Insertionen in molare Verhältnisse müssen die Werte der
 2,1-Insertionen durch zwei dividiert werden. Bei der verwendeten
 Konvention sind dagegen die gegebenen Verhältnisse der Signale
 der 2,1-Insertionen zu den 1,3-Insertionen identisch mit den mo-
 30 laren Verhältnissen.

Weiterhin ist bekannt, dass sowohl 2,1- wie auch 1,3-Insertionen
 je ein weiteres Signal erzeugen, das im Integrationsbereich der
 mr-Triade liegt. Da die Signale im Integrationsbereich der mr-
 35 Triaden teilweise nicht basisliniengetrennt detektiert werden
 können, ist eine direkte Angabe der molaren Verhältnisse nicht
 möglich. Zur Berechnung der molaren Verhältnisse der mm-Triaden
 zu den mr-Triaden müssen zunächst die Signalintensitäten der re-
 gioirregulären Insertionen von den gegebenen Intensitäten der mr-
 40 Triaden abgezogen werden.

Nummerierung der Kohlenstoffatome in der Auswertung der Spektren
 der Propylen-Ethylen-Copolymeren:

- $\text{C}^1\text{H}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$;
- 45 - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}^5\text{H}_2\text{-C}^7\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$;
- $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}^5\text{H}_2\text{-C}^6\text{H}_2\text{-C}^9\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$;
- $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}^5\text{H}_2\text{-C}^6\text{H}_2\text{-C}^9\text{H}_2\text{-(C}^{10}\text{H}_2\text{-CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$;



Zu beiden Seiten der abgebildeten Sequenzen schließen sich jeweils $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ an. Die Zuordnung der Signale zu den nummerierten Kohlenstoffatomen ist den Fachleuten geläufig.

Gekoppelte GPC-IR-Messungen

Die GPC wurde auf einer Waters 150C HT-GPC-Anlage vermessen. Die Ergebnisse wurden mit Polystyrol kalibriert. Zur Kopplung diente ein Interface Modell 300 der Firma Lab Connections, Marlborough, MA (USA). Hierbei wird in einer Vakuumkammer der Eluent durch ein Ultraschallsignal zerstäubt und durch Erwärmung und Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Polymer wird auf einer rotierenden Germaniumscheibe kontinuierlich aufgefangen. Anschließend wird diese Scheibe mittels eines Optikmoduls in einem FTIR-Spektrometer Impact 400D der Firma Nicolet abgescannt.

Bedingungen: GPC: Eluent: Trichlorbenzol, Flussrate:

1,1 ml / min, Injektvolumen: 150 µl, Temperatur: 150 °C. Interface: Düsentemperatur: 110 °C, Flussrate: 1,1 ml / min, Ge-Scheibenheizung: 165 °C, Transferleitung: 145 °C, Drehgeschwindigkeit 10 °/ min. FTIR: Kontinuierliche Spektrenaufnahme bei 10 °/ min mit Omnic-Seriensoftware: 270 Spektren in 30 Minuten (alle 8 Sek. ein Spektrum) mit je 16 Scans, Detektor: DTGS.

Zur Auswertung wurde eine von Dekmezian etablierte Methode herangezogen, wie sie beispielsweise in der Applikationsnote Nr. 16 der Fa. LabConnections veröffentlicht ist. Hierbei werden die C-H-Valenzschwingungen ins Verhältnis zum Ethylengehalt gesetzt. Den Fachleuten ist geläufig, dass die Konstanten in diesem Verhältnis von den durchgeführten Messbedingungen abhängen. Sie wurden bestimmt mittels Blendmischung aus linearem Polyethylen (PE) und isotaktischem Polypropylen. Hierzu wurden analoge Versuchsbedingungen gewählt (gleiche GPC, gleiche Kopplung, gleiche Spektrenaufnahme), allerdings wurden die GPC-Säulen nicht mitbenutzt, sondern direkt vom Injektor auf die Ge-Platte versprüht, damit keine Entmischung auftritt. Aus dieser Kalibrierung resultiert die folgende Formel:

40

$$\text{mol\% PE} = 39,7 \cdot \ln[A(2922 \text{ cm}^{-1}) + A(2850 \text{ cm}^{-1}) / A(2953 \text{ cm}^{-1})] - 9,2$$

In dieser Formel bezeichnen A die Peakhöhen der Signale bei den in Klammern angegebenen Wellenzahlen.

45

Bestimmung etherlöslicher Anteile

Etwa 5 g Polymer werden 4 h unter Rückfluss mit 280 ml peroxid-freiem Diethylether (stabilisiert mit 0,1 % Irganox 1010, 1 g Stabilisator / 1 Ether) in einem 1 l-Rundkolben extrahiert. Der ungelöste Anteil wird abgetrennt, die Lösung wird auf ca. 50 ml eingeeengt. Der gelöste Anteil durch Zugabe eines großen Überschusses ausgefällt, durch Rühren mit einem Magnetrührer aggregiert und durch Filtrieren über einen Glasfildertiegel D1 (Durchmesser: 30 mm) isoliert.

Beispiel 27:

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

15 70 mg (0.091 mmol) rac-Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(para-tert-butyl-phenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-(para-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (Beispiel 18) wurden bei Raumtemperatur in 4,3 cm³ (20 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylalumin-
20 oxan-Lösung (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA) gelöst. Die Lösung wurde mit 3,7 cm³ Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C 1h gerührt. Diese Lösung wurde portionsweise unter Rühren zu 4g SiO₂ (Typ MS 948, W.R. Grace, Davison Chemical
25 Division, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1,6ml/g, calciniert bei 600°C) gegeben und der Ansatz nach beendeter Zugabe 10 min nachgerührt. Das Verhältnis Volumen der Lösung zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1,25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei 40 °C und 10⁻³ mbar getrocknet. Es wurden 5,5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut
30 Elementaranalyse 0.13 Gew% Zr und 9,5 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Ein trockener 16 dm³ -Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm³ flüss-
35 igem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm³ 20 %iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 2 g des geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm³ Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 70°C aufge-
40 heizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 70°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 2,7 kg Polypropylen-Pulver.

45 Die Katalysatoraktivität betrug 123 kg PP / (g MC x h) oder 1,4 kg PP / (g Kat x h)

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 157 °C ; $M_w = 4,5 \times 10^5 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2,6$, $VZ = 430 \text{ cm}^3/\text{g}$, $SD = 460 \text{ g/dm}^3$, $TT = >99 \%$, $RI = 0,32 \%$.

5 Beispiele 28 bis 34

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

Das Vorgehen von Beispiel 27 wurde mit weiteren Metallocenen wiederholt.

10

Die Ergebnisse sind in der folgender Tabelle zusammengefaßt.

15 20 25 30 35 40 45	Bsp. Nr.	Metallocen		Einwaage Metall- ocen [mg]	Ge- halt Zr [Gew]	Gehalt Al [Gew%]
	28	Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	B19	71,3	0,16	9,5
	29	Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	B20	64,8	0,15	9,5
	30	Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)zirkoniumdichlorid	B21	64,8	0,14	9,5
	31	Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	B22	66,1	0,14	9,5

	Bsp. Nr.	Metallocen		Einwaage Metall- ocen [mg]	Ge- halt Zr [Gew]	Gehalt Al [Gew%]
5						
10	32	Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid	B24	62,5	0,13	9,5
15	33	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-(1-naphtyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid	B25	69,4	0,16	9,5
20	34	Darstellung von Dimethylsilandiyl (2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl) (2-methyl-4-(1-naphtyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid	B26	69,3	0,13	9,5

Polymerisation:

25 Das Vorgehen von Beispiel 27 wurde mit weiteren Katalysatoren wiederholt.

Die Ergebnisse sind in folgenden Tabelle aufgelistet.

30	Bsp.	Metall-	Ausbeute PP	Aktivität [kg	Smp	Mw	Mw/Mn	SD
	Nr.	ocen-Nr.	[kg]	PP/g Kat*h]				
	28	B19	2,1	1,1	157	515000	3,1	450
	29	B20	2,3	1,2	156	433000	2,8	430
35	30	B21	2,6	1,3	156	365000	2,7	420
	31	B22	2,4	1,2	156	467000	2,6	440
	32	B24	2,1	1,1	156	376000	2,3	450
	33	B25	2,6	1,3	157	569000	2,5	455
	34	B26	2,4	1,2	158	589000	2,3	435

40 Beispiel 35

Die Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 27, es wurden jedoch zusätzlich 5 Ndm³ Wasserstoff in der Polymerisation eingesetzt. Es resultierten 3,2 kg Polypropylen-Pulver.

45 Die Katalysatoraktivität betrug 146 kg PP / (g MC x h) oder 1,6 kg PP / (g Kat x h).

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 159 °C ; $M_w = 2,5 \times 10^5$ g/mol, $M_w/M_n = 3,0$, $VZ = 270$ cm³/g, $SD = 450$ g/dm³, $TT > 99$ %, $RI = 0,3$ %.

5 Beispiele 36 bis 40a (Vergleichsbeispiele) 1:

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

Die Darstellung erfolgte analog Beispielen 27 bis 34. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Bsp. Nr.	Metallocen	Einwaage [mg]	Gehalt Zr [Gew%]	Gehalt Al [Gew%]
15	36	67,4	0,16	9,5
	Dimethylsilandiyl- bis (2-methyl-4-(4'-tert. butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid			
20	37	59,7	0,14	9,5
	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid			
25	38	64,1	0,16	9,5
	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid			
30	39	54,9	0,16	9,5
	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phenyl)-indenyl) (2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid			
35				

40

45

	Bsp. Nr.	Metalloccn	Einwaage	Gehalt Zr	Gehalt Al
			[mg]	[Gew%]	[Gew%]
5	40	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid	64,1	0,16	9,5
10	40a	Dimethylsilandiyl bis (2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid	67,8	0,15	9,4

15 Polymerisation:

Die Polymerisationen wurden analog zu den Beispielen 27 bis 34 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

20

	Bsp. 1	Metalloccn	Aus- waage PP [kg]	Aktivität [kg/(gxh)]	Smp	Mw	Mw/ Mn	SD
25	36	Dimethylsilandiyl- bis (2-methyl-4- (4' tert.butyl-phenyl) -indenyl) zirkoni- umdichlorid	3,2	1,6	154	900000	2,6	460
30								
35	37	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phe- nyl) -inde- nyl) (2-isopro- pyl-4-phenyl-inde- nyl) zirkonium- dichlorid	1,1	0,6	152	322000	3,1	450

40

45

78

Bsp.	Metallocen	Aus- waage PP [kg]	Aktivität [kg/(gxh)]	Smp	Mw	Mw/ Mn	SD	
1								
5	38	Dimethylsilandiyl (2-me- thyl-4-(1-naph- thyl)-inde- nyl) (2-isopro- pyl-4-phenyl-inde- nyl) zirkoniumdich- lorid	1,3	0,7	153	390000	2,9	435
10								
15	39	Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phe- nyl)- indenyl) (2-methyl- 4,5-benzo-inde- nyl) zirkoniumdich- lorid	1,6	0,8	149	340000	2,5	450
20								
25	40	Dimethylsilandiyl (2-me- thyl-4-(1-naph- thyl)-indenyl) (2- methyl-4-phenyl- indenyl) zirkonium- dichlorid	1,7	0,9	150	360000	2,6	460
30								

35

40

45

Tabelle

Bsp. Nr.1	Metalloccen aus Beispiel Nr.:	Monomer	Auswaage PP [kg]	Aktivität [kg PP/(g Kat *h)]	Smp	Mw	Mw/Mn	C ₂ -Ge- halt [Gew%]
41	B18	12 l Propen / 150 g Ethen	2,42	3,5	141	522000	2,3	6,1
42	B19	12 l Propen / 150 g Ethen	2,5	3,6	142	688000	3,1	6,5
43	B20	12 l Propen / 150 g Ethen	2,6	3,7	140	578000	2,8	5,8
44	B21	12 l Propen / 150 g Ethen	2,4	3,4	141	555000	2,7	5,9
45	B22	12 l Propen / 150 g Ethen	2,1	3,0	142	589000	2,6	6
46	B24	12 l Propen / 150 g Ethen	2,6	3,7	141	569000	2,3	5,8
47	B25	12 l Propen / 150 g Ethen	2,7	3,9	142	621000	2,5	6,3
48	B26	12 l Propen / 150 g Ethen	2,6	3,7	142	643000	2,3	6,7
49	B18	12 l Propen / 450 g Ethen	2,52	3,6	115	592000	2,5	18,1
50	B19	12 l Propen / 450 g Ethen	2,62	3,7	116	699000	3,1	18,5
51	B20	12 l Propen / 450 g Ethen	2,74	3,9	114	589000	2,5	16
52	B21	12 l Propen / 450 g Ethen	2,54	3,6	113	576000	2,8	17,1
53	B22	12 l Propen / 450 g Ethen	2,5	3,6	115	599000	2,5	16,5
54	B24	12 l Propen / 450 g Ethen	2,65	3,8	113	589000	2,4	18,2
55	B25	12 l Propen / 450 g Ethen	2,8	4,0	117	643000	2,7	19,9
56	B26	12 l Propen / 450 g Ethen	2,76	3,9	118	651000	2,6	19,8

Beispiele 41 bis 56

- 5 Ein trockener 24 dm³ -Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 dm³ flüssigem Propylen, 150 g Ethylen (Beispiele 41 bis 48) bzw. 450 g Ethylen (Beispiele 49 bis 56) und 22 cm³ einer hexanischen Triisobutylaluminiumlösung (8 mmol Al, 2 cm³ Triisobutylaluminium verdünnt mit 20 cm³ Hexan) befüllt und die Reaktorrührung
- 10 auf 250 UpM eingestellt. 0,7 g des in den Beispielen 27 bis 34 hergestellten Trägerkatalysators wurden in 25 cm³ eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120 °C suspendiert und die Suspension in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf die Polymerisationstemperatur von 70 °C aufgeheizt (7,5
- 15 °C/min) und 1 h bei dieser Polymerisationstemperatur durch Kühlung des Reaktormantels gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen der überschüssigen Monomeren. Das Polymer wurde im Vakuum getrocknet. Polymerausbeute, Katalysatoraktivität und Produktdaten sind folgender Tabelle zu entnehmen.

20

Beispiele 57 bis 68 (Vergleichsbeispiele)

- Es wurde verfahren wie in den Beispielen 41 bis 56. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt. Die Molmasse M_w sinkt
- 25 bei Verwendung des nicht erfindungs-gemäßen Katalysatorsystems deutlich unter den Wert der Homopolymerisation aus den Beispielen 36 bis 40.

30

35

40

45

Tabelle

Bsp. Nr.	Metallocen aus Beispiel Nr.:	Monomer	Auswaage PP [kg]	Aktivität [kg PP/(g Kat *h)]	Smp	Mw	Mw/Mn	C ₂ -Ge- halt [Gew%]
57	36	12 l Propen / 150 g Ethen	2,24	3,2	140	815000	2,2	3
58	36	12 l Propen / 450 g Ethen	2,38	3,4	109	586000	2,4	10,6
59	40a	12 l Propen / 150 g Ethen	1,19	1,7	133	509000	2,3	3
60	40a	12 l Propen / 450 g Ethen	1,26	1,8	106	464400	2,8	10,5
61	37	12 l Propen / 450 g Ethen	1,8	2,6	108	149000	2,4	11
62	37	12 l Propen / 150 g Ethen	1,6	2,3	138	210000	2,2	3,5
63	38	12 l Propen / 450 g Ethen	1,9	2,7	107	256000	2,4	10,9
64	38	12 l Propen / 150 g Ethen	1,6	2,3	141	305000	2,2	3,1
65	39	12 l Propen / 450 g Ethen	1,7	2,4	108	215000	2,4	10,2
66	39	12 l Propen / 150 g Ethen	1,5	2,1	140	280000	2,2	3,2
67	40	12 l Propen / 450 g Ethen	1,8	2,6	109	223000	2,4	11,1
68	40	12 l Propen / 150 g Ethen	1,6	2,3	138	289000	2,2	3,1

Beispiele 69 bis 76: Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

- 5 Zu einer Suspension von 2 g SiO₂ (siehe Beispiel 27) in 30 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,5 ml N,N-Dimethylanilin zugegeben. Es wird auf 0 °C gekühlt und über einen Tropftrichter 40 ml einer klaren, hellgelben Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenylboryl)methylalan in 95 ml Toluol zugetropft.
- 10 Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 3,96 g eines hell lila gefärbten Trägermaterials.
- 15 0,06 mmol Metalloccen in 35 ml Toluol werden 10 Minuten mit 0,08 ml TMA (2 M in Toluol, 0,16 mmol) gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 1,6 g des oben hergestellten geträgerten Katalysators dazu gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde ge-
- 20 rührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbenes, freifließendes Pulver.

	Bsp. Nr.	Metalloccn aus Beispiel Nr.:	Einwaage Metalloccn [mg]
25	69	B18	46,1
	70	B19	47,0
	71	B20	42,7
	72	B21	42,7
	73	B22	43,6
30	74	B24	41,2
	75	B25	45,8
	76	B26	45,7

Polymerisation:

- 35 Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel 27 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt.

40

45

Tabelle

Bsp. Nr.	Metalloen aus Beispiel Nr.:	Berechnete Einwaage Kat	Auswaage PP [kg]	Aktivität [kg PP/ (g Kat *h)]	Smp	Mw	Mw/Mn	SD
69	B18	0,80	2,5	3,1	158	450000	2,3	410
70	B19	0,80	2,1	2,6	158	515000	2,7	450
71	B20	0,80	2	2,5	158	433000	2,8	430
72	B21	0,80	2,2	2,8	157	365000	2,6	440
73	B22	0,80	2,4	3,0	156	467000	2,4	420
74	B24	0,80	2,5	3,1	157	376000	2,3	430
75	B25	0,80	2,3	2,9	158	569000	2,3	450
76	B26	0,80	2,2	2,8	159	589000	2,5	450

Beispiel 77

Die Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 69, es wurden jedoch nur 0,4 g Kat eingesetzt und zusätzlich 5 Ndm³ Wasserstoff in der Polymerisation eingesetzt. Es resultierten 3,2 kg Polypropylen-Pulver.

Die Katalysatoraktivität betrug 8 kg PP / (g Kat x h).

10

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 160 °C ; $M_w = 250000$ g/mol, $M_w/M_n = 2,6$ SD = 420 g/dm³

15 Beispiel 78

Ein trockener 24 dm³ -Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 0,5 bar Wasserstoff beaufschlagt. Anschließend wurde der Reaktor mit 12 dm³ flüssigem Propylen und 22 cm³ einer hexanischen Triisobutylaluminiumlösung (8 mmol Al, 2 cm³ Triisobutylaluminium verdünnt mit 20 cm³ Hexan) befüllt und die Reaktorrührung auf 250 UpM eingestellt. 0,7 g des in Beispiel 27 hergestellten Trägerkatalysators wurden in 25 cm³ eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120 °C suspendiert und die Suspension in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf die Polymerisationstemperatur von 70 °C aufgeheizt (7,5 °C/min) und 1 h bei dieser Polymerisationstemperatur durch Kühlung des Reaktormantels gehalten.

Anschließend wurde der Reaktor auf 10 bar entspannt und mit 20 bar Ethylen beaufschlagt. Der Ansatz wurde bei einer Temperatur von 60 °C 2 h weiterpolymerisiert und dann durch rasches Abgasen der überschüssigen Monomeren gestoppt. Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

35

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung): Smp. = 159 °C ; $M_w = 2,6 \times 10^5$ g/mol ; $M_w/M_n = 2,5$, VZ = 240 cm³/g. Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer): $T_g = -47$ °C ; 56 Gew% C₂ ; VZ = 680 cm³/g ; $M_w = 6,9 \times 10^5$ g/mol ; $M_w/M_n = 3,0$.

40

Beispiel 79 (Vergleichsbeispiel)

Das Beispiel 78 wurde unter Verwendung eines gemäß Beispiel 36 dargestellten Trägerkatalysators wiederholt. Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

85

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung): Smp. = 155 °C ; $M_w = 2,8 \times 10^5$ g/mol ; $M_w/M_n = 2,6$, VZ = 230 cm³/g. Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer): $T_g = -49$ °C ; 44 Gew% C₂ ; VZ = 374 cm³/g ; $M_w = 4,03 \times 10^5$ g/mol ; $M_w/M_n = 3,0$

5

Vergeichsbeispiel 80

Das Beispiel 78 wurde unter Verwendung eines Trägerkatalysators mit Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkon-
10 dichlorid als Metallocen wiederholt. Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung): Smp. = 154 °C ; $M_w = 1,99 \times 10^5$ g/mol ; $M_w/M_n = 2,6$; VZ = 168 cm³/g. Kautschuk (Ethylen-
15 Propylen-Copolymer): $T_g = -50$ °C ; 46 Gew% C₂ ; VZ = 280 cm³/g ; $M_w = 3,54 \times 10^5$ g/mol ; $M_w/M_n = 2,7$

Beispiel 81

20 Beispiel 78 wurde wiederholt, jedoch wurde der Reaktor nur mit 10 dm³ flüssigem Propylen gefüllt und der Katalysator als Paste zudosiert. Zu diesem Zweck wurden 20 g des in Beispiel 27 hergestellten Katalysators in 100 ml eines Öl (Weissöl Ondina G 33, Fa. Deutsche Shell AG) / Vaseline (Fa. Deutsche Shell AG) -Gemisch-
25 sches (4 / 1) eingerührt. Von der erhaltenen Paste wurde ein Aliquot, das 0,7 g Katalysatorpulver entspricht, in eine Druckschleuse überführt und mit 2 dm³ flüssigem Propylen in den Reaktor gespült.

30 Es wurde ein Blockcopolymer mit zu Beispiel 78 vergleichbaren Eigenschaften erhalten.

Beispiel 82

35 Beispiel 78 wurde wiederholt, jedoch wurde die erste Polymerisationsstufe bei 65 °C in Gegenwart von 60 g Ethylen durchgeführt. Es wurde ein Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

40 Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung): 158 °C ; $M_w = 2,5 \times 10^5$ g/mol ; $M_w/M_n = 2,5$; VZ = 260 cm³/g. Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer): $T_g = -26$ °C ; 14 Gew% C₂ ; VZ = 576 cm³/g ; $M_w = 6,02 \times 10^5$ g/mol ; $M_w/M_n = 2,8$.

45

Mit den erfindungsgemäßen Metallocenen können auch hochmolekulare Copolymere mit höheren Olefinen als Ethylen hergestellt werden. Einige Beispiele sollen das Prinzip erläutern:

5 Beispiel 83

Beispiel 27 wurde wiederholt, jedoch wurde der Reaktor vor der zweiten Polymerisationsstufe auf 18 bar entspannt und dann mit nur 5 bar Ethylen beaufschlagt. Es wurde ein weissbrucharmes

10 Blockcopolymer mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Homopolymermatrix (iPP aus Fraktionierung): Smp. = 150 °C; $M_w = 3,35 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,7$, VZ = 315 cm³/g. Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer): $T_g = -52$ °C; 47 Gew% C₂; VZ = 295 cm³/g; M_w 15 = $3,43 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,8$.

Beispiel 84 bis 86

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 20 12 dm³ flüssigem Propylen und 22 cm³ einer hexanischen Triisobutylaluminiumlösung (8 mmol Al, 2 cm³ Triisobutylaluminium verdünnt mit 20 cm³ Hexan) befüllt und die Reaktorrührung auf 250 UpM eingestellt. Nach Zugabe eines Drittels der für die Polymerisation insgesamt vorgesehenen Comonomermenge von 9,62 mol wurden 0,7 g 25 des in Beispiel 27 hergestellten Katalysators, suspendiert in 25 cm³ eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120 °C, in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65 °C aufgeheizt (7,5 °C/min) und 1 h bei dieser Polymerisationstemperatur durch Kühlung 30 des Reaktormantels gehalten. Während dieser Polymerisationszeit wurde kontinuierlich die verbliebenen zwei Drittel des Comonomers in den Reaktor dosiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen der überschüssigen Monomere. Das Polymer wurde im Vakuum getrocknet. Polymerausbeute, Metallocenaktivitäten und 35 Produktdaten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Beispiel 87 bis 89 (Vergleichsbeispiele)

Die Beispiele 84 bis 86 wurden mit einem aus Dimethylsilandiyl- 40 bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkondichlorid als Metallocen hergestellten Katalysator wiederholt. Polymerausbeute, Metallocenaktivitäten und Produktdaten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Bsp.	Comonomer	Ausbeute [kg Copol]	Aktivität [kg/(g×h)]	Smp. [°C]	VZ [cm ³ /g]	Comonomer- Gehalt [Gew%]
5	84 1-Buten	2,40	3,43	132	546	4,8
	85 4-Methyl- 1-penten	1,55	2,21	122	536	3,5
	86 1-Hexen	2,87	4,10	108	606	6,1
10	87 1-Buten	1,16	1,65	n.b.	452	2,4
	88 4-Methyl- 1-penten	0,81	1,15	n.b.	437	2,6
	89 1-Hexen	1,44	2,06	n.b.	490	3,0

Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch hochmolekulare Terpolymere hergestellt werden. Einige Beispiele sollen das Prinzip erläutern:

Beispiel 90 bis 93

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit 10 l eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120 °C gefüllt. Dann wurde der Gasraum durch fünfmaliges Aufdrücken von 2 bar Propylen und Entspannen gespült. Nach Zugabe von 2000 g Propylen, 300 g Ethylen und optional 100 g eines weiteren Monomers (siehe Tabelle 3) wurden 10 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 15 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 1200 g/mol) zugegeben. Der Reaktorinhalt wurde auf 60 °C aufgeheizt. 2,1 mg rac-Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(para-tert-butylphenyl)-indenyl) (2-isopropyl-4-(para-tert-butylphenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid wurden in 10 cm³ der toluolischen Methylaluminioxanlösung (entsprechend 15 mmol Al) gelöst und ebenfalls in den Reaktor gegeben. Während der nun zweistündigen Polymerisationszeit wurden weitere 300 g Ethylen zudosiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen der überschüssigen Monomeren. Das Polymer wurde vom Benzin abgetrennt und im Vakuum bei 100 °C getrocknet. Polymerausbeuten, Metallocenaktivitäten und Produktdaten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen

Beispiel 94 bis 97 (Vergleichsbeispiele)

Die Beispiele 90 bis 93 wurden mit 2,0 mg Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkondichlorid wiederholt. Polymerausbeuten, Metallocenaktivitäten und Produktdaten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

	Bsp.	Weiteres Monomer	Aus- beute [kg Copo]	Aktivität [kg/(g×h)]	VZ [cm ³ /g]	C ₂ -Ge- halt [Gew%]	Como- moner- Gehalt [Gew%]
5	90	--	2,01	479	595	52,2	-
	91	1-Buten	1,80	429	426	44,7	4,5
	92	4-Methyl-1-penten	1,02	243	444	48,3	4,0
	93	1-Hexen	1,78	424	463	46,9	4,1
10	94	--	1,54	385	405	45,0	-
	95	1-Buten	1,22	305	349	40,8	3,0
	96	4-Methyl-1-penten	1,34	336	328	44,0	2,3
	97	1-Hexen	1,52	380	400	42,6	3,2

Beispiele 98 bis 102: Impactcopolymerisate durch Gasphasenpoly-
15 merisation

A: Herstellung des Metallocen-Katalysators

3 kg Sylopol 948 werden in einem Prozessfilter vorgelegt, dessen
20 Filterplatte nach unten zeigt, und mit 15 l Toluol suspendiert.
7 l einer 30 Gew.%igen MAO-Lösung (Fa. Albemarle) werden unter
Rühren so zudosiert, dass die Innentemperatur 35 °C nicht über-
schreitet. Nach 1 h weiterem Rühren bei niedriger Rührerdrehzahl
wird die Suspension zunächst drucklos und dann mit 3 bar Stick-
25 stoffdruck abfiltriert. Parallel zur Behandlung des Trägermate-
rials werden 2,0 l 30 Gew.%igen MAO-Lösung gefüllt, 92,3 g rac-
Dimethylsilyl(2-methyl-4-(para-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-iso-
propyl-4-(para-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichlorid in
einen Reaktionsbehälter zugegeben, die Lösung 1 h gerührt und
30 weitere 30 min absitzen zu lassen. Anschließend wird die Lösung
zu dem vorbehandelten Trägermaterial bei geschlossenem Ablauf zu-
geleitet. Nach vollendeter Zugabe wird der Ablauf geöffnet und
das Filtrat ablaufen gelassen. Wenn nichts mehr abläuft, wird der
Ablauf geschlossen, der Filterkuchen 15 min gerührt und 1 h ruhen
35 gelassen. Anschließend wird mit 3 bar Stickstoffdruck bei geöff-
netem Ablauf abgepresst. Zum verbliebenen Feststoff werden 15 l
Isododekan zugegeben, die Mischung 15 min aufgerührt und abfil-
triert. Der Waschschrift wird wiederholt, abschließend wird mit
3 bar Stickstoffdruck trockengepresst. Für die Verwendung in der
40 Polymerisation wird die Gesamtmenge des Katalysators erneut in
15 l Isododekan aufsuspendiert.

B: Polymerisation

45 Das Verfahren wurde in zwei hintereinander geschalteten Rührauto-
klaven, ausgestattet mit einem freitragenden Wendelrührer, mit
einem Nutzvolumen von je 200 l durchgeführt. Beide Reaktoren ent-

hielten ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Propylenpolymerisat.

In den ersten Polymerisationsreaktor wurde das Propylen gasförmig 5 eingeleitet und bei einer mittleren Verweilzeit gemäß Tabelle 1 mit Hilfe des Metallocen-Katalysators A (siehe oben) bei einem Druck und Temperaturen gemäß Tabelle 1 polymerisiert. Dabei wurde die Dosierung des beschriebenen Metallocen-Katalysators so bemessen, daß der Übertrag aus dem 1. in den 2. Polymerisationsreaktor 10 im Mittel den in Tabelle 1 wiedergegebenen Polymermengen entspricht. Die Dosierung des Metallocen-Katalysators erfolgte mit dem zur Druckregelung zugesetzten Frischpropylen. Ebenfalls in den Reaktor zudosiert wurde Triethylaluminium (in Form einer 1 molaren Heptanlösung, in einer Menge entsprechend Tabelle 1).

15 Durch kurzzeitiges Entspannen des Reaktors über ein Tauchrohr wurde sukzessive Polymergries aus dem Reaktor entfernt. Das im ersten Reaktor gebildete Propylenpolymerisat wurde dadurch mit dem Katalysator und zusammen mit nicht umgesetzten Monomeren in den 2. Reaktor eingetragen.

20

Dort wurde bei einem Gesamtdruck, einer Temperatur und einer mittleren Verweilzeit entsprechend Tabelle 1 ein Gemisch aus Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert. Der Anteil Ethylen betrug die in Tabelle 1 angegebene Vol%-Menge, wobei die Ethylenkonzentration im Reaktionsgas gaschromatographisch ermittelt wurde. Das 25 Gewichtsverhältnis zwischen dem im 1. Reaktor gebildeten Propylenpolymerisat (PP(I)) und dem in 2. Reaktor gebildeten Copolymerisat (EPR(II)) ist in Tabelle 1 aufgeführt. Ebenfalls in den 2. Reaktor zudosiert wurde iso-Propanol (in Form einer 0,5 molaren Heptanlösung). Die zudosierte iso-Propanol-Menge wurde so bemessen, daß das Gewichtsverhältnis PP(I) : EPR(II) gemäß Tabelle 1 30 aufrecht erhalten wurde.

Die Analytischen Untersuchungen der Polymerpulver, sowie deren Bestandteile siehe Tabelle 2:

TABELLE 1: Polymerisationsbedingungen

40		Bsp.98	Bsp.99	Bsp.100	Bsp.101	Bsp.102
	Reaktor I					
	Druck [bar]	28	29	29	26	26
	Temperatur [°C]	75	75	75	70	70
	Triethylaluminium	60	60	60	90	90
45	(1molar in Heptan)					
	[ml/h]					
	Verweilzeit [h]	2.25	2.25	2.25	1.5	1.5

		Bsp. 98	Bsp. 99	Bsp. 100	Bsp. 101	Bsp. 102
	Pulver-MFR [dg/min]	11.0	9.8	9.2	10.0	9.8
	(ISO 1133)					
5	Pulverausstoß [kg/h]	20	20	20	30	30
	Reaktor II					
	Druck [bar]	15	15	15	15	15
	Temperatur [°C]	65	65	65	65	65
	Ethylen [Vol%]	30	41	49	28	33
	Verweilzeit [h]	1.7	1.7	1.7	1.0	1.2
10	Pulverausstoß [kg/h]	24.1	24.2	24.3	39.2	37.7
	Pulver-MFR [dg/min]	10.7	8.7	5.5	9.5	10.4
	(ISO 1133)					
	Gew. - Verhältnis	4.9	4.8	4.7	3.3	3.9
15	PP (I) : EPR (II)					

Tabelle 2: Analytik an den Copolymerpulvern:

		Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.
		98	99	100	101	102
20	Gehalt Homopolymer [Gew.%]	80	79	79	71	76
	(Hergestellt in Reaktor I)					
	Gehalt Copolymer [Gew.%]	20	21	21	29	24
	(Hergest. in Reaktor II)					
25	C2-Gehalt Copolymeranteil	7.5	23.3	40.0	6.5	22.5
	[Gew.%] (IR-Bestimmung)					
	Viskositätszahl (ISO 1628)					
	[cm ³ /g]					
30	Homopolymeranteil	175	164	185	160	162
	Copolymeranteil	152	157	191	168	160
	Glastemperaturen [°C]	- 6	2 / -	2 / -	- 4	- 5
	(DMA-Messung)		42	56		
35	GPC-Messungen					
	Molmasse M _n [g/mol]	10100	95000	10590	10550	10060
		0	2.1	0	0	0
	Molmassenverteilung M _w /M _n	2.1		2.0	2.1	2.0
40						

Ermittlung analytischer Daten an Produktfraktionen:

Auftrennung des hergestellten Polymers mittels Tref-Fraktionierungen (gemäß L. Wild, "Temperature rising elution fractionation", Advanced Polym. Sci. 98, 1 - 47 (1990)). Fraktionen wurden bei 40, 80, 90, 100 und 120 °C mit Xylol eluiert und entsprechend dem Homopolymeranteil (hergestellt in Reaktor I) beziehungsweise dem Copolymeranteil (hergestellt in Reaktor II) zugeordnet.

Granulierung der Polymerpulver:

Die getrockneten Polymerpulver wurden mit einer Standard-Additiv-
 5 mischung innig vermischt (Additivierung mit 0.05 Gew.% Irganox
 1010, 0.05 Gew.% Irgafos 168, 0.1 Gew.% Calciumstearat und 0.2
 Gew.% Millad 3988). Auf einem Doppelschneckenextruder ZSK 30 der
 Firma Werner & Pfleiderer wurde bei 250 °C Massetemperatur extru-
 diert und anschließend in einem Granulator granuliert. Die Her-
 10 stellung der für die anwendungstechnischen Prüfungen erforderli-
 chen Prüfkörper und deren Prüfung erfolgte entsprechend den in
 der Tabelle 3 angegebenen Normvorschriften.

TABELLE 3: Anwendungstechnische Ausprüfung der Granulate

15

	Prüf- methode	Bsp. 98	Bsp. 99	Bsp. 100	Bsp. 101	Bsp. 102
MFR (230°C/2.16 kg) [dg/min]	ISO 1133	12.3	8.7	6.9	11.0	12.6
20 Hexanextrakt [%]	FDA	0.9	0.4	0.2	0.6	0.5
E-Modul [MPa]	ISO 527	1156	1006	1093	1120	1020
Charpy-Schlagzähigkeit (23°C) [kJ/m ²]	ISO 179-2/1 eU	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch	ohne Bruch
25 Charpy-Schlagzähigkeit (0°C) [kJ/m ²]	ISO 179-2/1 eU	163	ohne Bruch	ohne Bruch	160	ohne Bruch
30 Charpy-Schlagzähigkeit (- 20°C) [kJ/m ²]	ISO 179-2/1 eU	28	180	130	26	123
Wärmeformbeständigkeit HDT B [°C]	ISO 75-2 Verf. B	81	76	78	80	79
35 Erweichungstemperatur	ISO 306	141	139	140	140	141
Vicat A [°C]	VST/A50					
DSC Schmelzpunkt [°C]	ISO 3146	156	157	157	156	156
40 Haze [%]	ASTM D 1003	10	20	17	8	9

Beispiele 103 bis 109: Homo- und Randomcopolymerisate des Propy-
 lens und deren Eigenschaften

45

Fertigung von Katalysatoren

Katalysator A1:

- 5 Die Arbeiten werden zunächst in einer Glove-Box unter Argonatmosphäre durchgeführt. 319,3 mg des Komplexes *rac*-Dimethylsilyl(2-methyl-4-(*para*-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-iso-propyl-4-(*para*-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichlorid werden in einer Mischung aus 18,4 ml 30 Gew.%iger MAO-Lösung (Fa. Albemarle) und 22 ml Toluol gelöst. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur ist die Lösung klar und wird zu 20,16 g Kieselgel Sylopol 948 der Firma Grace Davison ($D_{50} = 50 \mu\text{m}$; 8 h bei 300 °C im Stickstoffstrom getrocknet) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird noch 10 min weiter gerührt und die teigige Masse in ein
- 15 Schlenkgefäß (N₂-Kolben) überführt.

- Außerhalb der Glove-Box werden die flüchtigen Bestandteile in einem auf 40 °C temperierten Ölbad an einer mit einer Ölpumpe ausgestatteten Vakuumlinie entfernt, bis nach etwa 4 Stunden annähernd
- 20 Gewichtskonstanz erreicht ist. Der Restgehalt flüchtiger Bestandteile wird an einem Moisture Analyzer der Fa. Mettler-Toledo bestimmt und liegt bei 2,05 %.

Vergleichs-Katalysator B:

- 25 Die Katalysatorherstellung des Versuchs \$ wird wiederholt mit 155,1 mg des Komplexes *rac*-Dimethylsilylbis(2-methyl-4-(*para*-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichlorid, 9,3 ml 30 Gew.%ige MAO-Lösung und 10,17 g Kieselgel. Die Restfeuchte beträgt: 2,3 %.
- 30

Vergleichs-Katalysator C:

- Im einem Prozessfilter werden 4 kg Kieselgel Sylopol 948 der Firma Grace Davison ($D_{50} = 50 \mu\text{m}$; 8 h bei 300 °C im Stickstoff-
- 35 strom getrocknet) vorgelegt, 18 l Heptan eingefüllt und der Reaktorinhalt auf eine Innentemperatur von 20 °C abgekühlt. Innerhalb von ca. 30 min werden 6 l einer 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan so zugegeben, dass die Innentemperatur nicht über 30 °C ansteigt. Nach der Alkylzugabe wird der Kryostat ausge-
- 40 schaltet und ca. 2 h bei langsamster Rührerdrehzahl nachgerührt. Die Suspension wird mit Stickstoffüberdruck filtriert, der Filterkuchen dreimal mit je 12 l Toluol gewaschen. Der Feststoff wird in 11 l Toluol resuspendiert und zu der Suspension 291 g Dimethylcyclohexylammonium-Tetrakis(pentafluorophenyl)borat zuge-
- 45 geben. Anschließend wird auf 80 °C Innentemperatur erhitzt und 30 min. bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird der Komplex *rac*-Dimethylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid zuge-

geben und weitere 1,5 Stunden bei 80°C gerührt. Danach wird der Katalysator bei ca. 80 °C Innentemperatur im Vakuum (ca. 40 mbar) getrocknet.

5 Homopolymerisationen

Versuch 103:

Ein trockener 16 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm³ flüssigem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm³ 20 Gew.%iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Fa. Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1,5 g des Katalysators A1 in 20 cm³ Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65 °C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 2,05 kg Polypropylen-Pulver. M_w : 260.000 g/mol; M_w/M_n : 3,6. ¹³C-NMR-Spektrum: Verhältnis der Signalintensitäten mm-Triade / mr-Triade / rr-Triade: 96,0 / 2,9 / 1,1. Verhältnis mm-Triade / 2,1-Insertion: 1230 / 10. Verhältnis 2,1-Insertion / 1,3-Insertion: 3 / 1.

Vergleichsversuch 104:

Die Polymerisation aus Versuch @ wurde wiederholt mit 1,1 g des im Vergleichskatalysator B. Es resultierten 3,09 kg Polypropylen-Pulver. M_w : 514.000 g/mol; M_w/M_n : 3,3. ¹³C-NMR-Spektrum: Verhältnis der Signalintensitäten mm-Triade / mr-Triade / rr-Triade: 97,6 / 2,0 / 0,4. Verhältnis mm-Triade / 2,1-Insertion: 485 / 10.

Vergleichsversuch 105:

Die Polymerisation aus Versuch @ wurde wiederholt mit 38,8 cm³ 20 Gew.%iger Triisobutylaluminium-Lösung in Varsol (Fa. Witco) als Scavenger. 630 mg des Vergleichskatalysators C wurden zugesetzt. Unmittelbar nach dem Katalysator wurden 63 mg Atmer zudosiert. Es resultierten 2,59 kg Polypropylen-Pulver. M_w : 350.000 g/mol; M_w/M_n : 3,4. ¹³C-NMR-Spektrum: Verhältnis der Signalintensitäten mm-Triade / mr-Triade / rr-Triade: 98,3 / 1,3 / 0,4. Verhältnis mm-Triade / 2,1-Insertion: 1100 / 10.

Copolymerisationen

Versuch 106:

Ein trockener 5 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 3 dm³ flüssigem Propen gefüllt. Anschließend wurde Ethylen zudosiert, bis

sich bei 30 °C eine Druckerhöhung von 500 Pa eingestellt hatte. Als Scavenger wurden 2,3 cm³ 20 Gew.%iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Fa. Witco) zugesetzt, der Ansatz 15 min gerührt und anschließend auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine Suspension von 250 mg des Katalysators Al in 6 cm³ Heptan in den Reaktor gegeben. Unmittelbar anschließend wurden 25 mg Atmer 163 zudosiert. Die Polymerisation wurde nach 10 min durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 5 g Polypropylen-Copolymerisat. M_w : 307.000 g/mol; M_w/M_n : 3,2. ¹³C-NMR-Spektrum: Signalintensitäten: C¹: 74,171; C⁵ und C¹²: 14,780; C⁷: 6,203; C⁹ und C¹⁰: 1,931; C⁶ und C¹³: 2,289; C¹⁵ und C¹⁶: 0,625. Daraus ergibt sich Ethyleneinbau: 10,0 %. In Diethylether löslicher Anteil: 0,54 %.

15 GPC-IR-Spektroskopie: Die Spektren werden so zusammengefasst, dass je eine chromatographische Minute einem Spektrum entspricht (120 Scans / Spektrum).

20	Retentionszeit [min]	Molmassenbereich [g/mol]	Anteil der Fraktion [Gew.%]	PE-Anteil [mol%]
	16 bis 17	4,5e6 - 1,1e6	4,4	10,8
	17 bis 18	1,1e6 - 4,2e5	13,3	9,8
	18 bis 19	4,2e5 - 2e5	21,6	10,0
25	19 bis 20	2e5 - 1,1e5	23,0	11,0
	20 bis 21	1,1e5 - 6,5e4	17,6	11,1
	21 bis 22	6,5e4 - 3,8e4	11,6	11,0
	22 bis 23	3,8e4 - 2,2e4	5,8	12,0

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Fraktionen sind im Rahmen der Messgenauigkeit (± 1 %) und rein statistischer Natur. Eine Unterteilung in schmalere Fraktionen weist ein analoges Ergebnis auf.

Versuch 107

35

Ein trockener 16 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Ethylen gespült worden war, wurde mit Ethylen gefüllt, bis sich bei 30 °C eine Druckerhöhung von 500 Pa eingestellt hatte. Anschließend wurden 10 l flüssiges Propen zugegeben und als Scavenger 8 cm³ 20 Gew.%iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Fa. Witco) zugesetzt, der Ansatz 15 min gerührt und anschließend auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine Suspension von 1,1 g des Katalysators Al in Heptan in den Reaktor gegeben. Unmittelbar anschließend wurden 110 mg Atmer 163 zudosiert. Die Polymerisation wurde nach 10 min durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 22 g Polypropylen-Copolymerisat. M_w : 362.000 g/mol; M_w/M_n : 3,1.

^{13}C -NMR-Spektrum: Signalintensitäten: C^1 : 91,243; C^5 und C^{12} : 4,741; C^7 : 2,222; C^9 und C^{10} : 0,686; C^6 und C^{13} : 0,574; C^{15} und C^{16} : 0,534. Daraus ergibt sich Ethyleneinbau: 3,2 %.

5 Vergleichsversuch 108

Die Polymerisation aus Versuch 106 wurde wiederholt mit 250 mg des Vergleichskatalysators B. Es resultierten 31 g Polypropylen-Copolymerisat. M_w : 273.000 g/mol; M_w/M_n : 3,2. ^{13}C -NMR-Spektrum: 10 Signalintensitäten: C^1 : 76,419; C^5 und C^{12} : 13,199; C^7 : 5,600; C^9 und C^{10} : 1,531; C^6 und C^{13} : 2,220; C^{15} und C^{16} : 1,032. Daraus ergibt sich Ethyleneinbau 9,0 %.

Vergleichsversuch 109

15

Die Polymerisation aus Versuch 106 wurde wiederholt mit mit 11,7 cm³ 20 Gew.%iger Triisobutylaluminium-Lösung in Varsol (Fa. Witco) als Scavenger und 190 mg des Vergleichskatalysators C. Es resultierten 7 g Polypropylen-Copolymerisat. M_w : 95.700 g/mol; 20 M_w/M_n : 2,6. ^{13}C -NMR-Spektrum: Signalintensitäten: C^1 : 74,745; C^5 und C^{12} : 14,393; C^7 : 6,009; C^9 und C^{10} : 1,764; C^6 und C^{13} : 2,591; C^{15} und C^{16} : 0,498. Daraus ergibt sich ein Ethyleneinbau von 9,8 %.

25

30

35

40

45

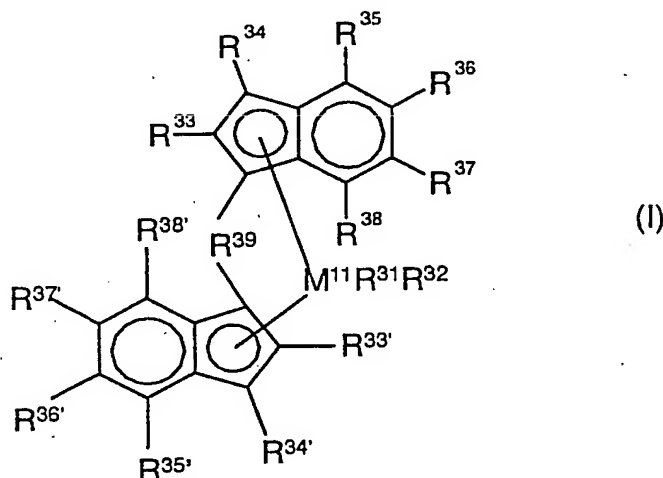
Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere zur
 5 Copolymerisation von Propylen mit mindestens einem weiteren
 Olefin, bei dem die Polymerisation in Gegenwart eines Kataly-
 satorsystem das mindestens einen Cokatalysator und mindestens
 ein speziell substituiertes Metallocen der Formel (I)

10

15

20



worin

25

M11

ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente
 ist,

30

R³¹, R³²

sind gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom, eine
 C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₂₀-Aryl-
 gruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe,
 eine OH-Gruppe, eine N(R³²)₂-Gruppe, wobei R³² eine C₁- bis
 35 C₁₀-Alkylgruppe oder C₆ bis C₁₄-Arylgruppe ist, oder ein Halo-
 genatom bedeuten, wobei R³¹ und R³² auch cyclisch verbunden
 sein können,

40

R³⁴, R³⁶, R³⁷ und R³⁸ sowie R^{34'}, R^{36'}, R^{37'} und R^{38'}

sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoff-
 atom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear,
 cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkyl-
 gruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine
 C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine
 45 C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe.

R^{33} und $R^{33'}$
sind gleich oder verschieden, wobei

R^{33}

5 die Bedeutung von $R^{33'}$ hat oder eine in α -Position unver-
zweigte Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert sein kann,
z.B. eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe, C_2 - C_{20} -Alkenylgruppe,
 C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe oder C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, bedeu-
tet,

10

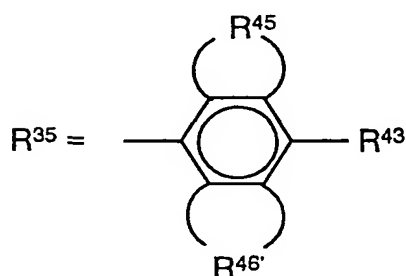
$R^{33'}$

eine in α -Position cyclisierte oder eine in α -Position ver-
zweigte Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert sein kann,
z.B. eine C_3 - C_{20} -Alkylgruppe, C_3 - C_{20} -Alkenylgruppe,
15 C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -
Alkylarylgruppe oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, bedeutet,

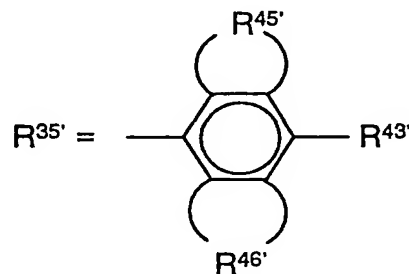
R^{35} , $R^{35'}$

sind gleich oder verschieden und bedeuten eine C_6 bis C_{20}
20 -Arylgruppe, die in para-Position zur Bindungsstelle an den
Indenylring einen Substituenten R^{43} bzw. $R^{43'}$ tragen,

25



30



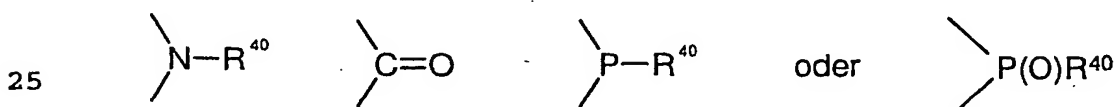
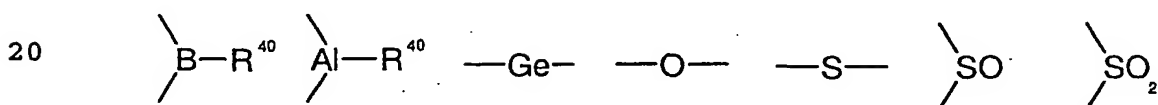
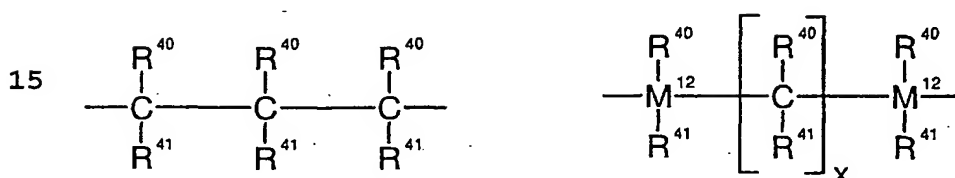
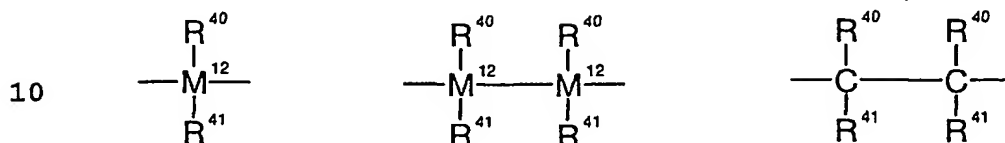
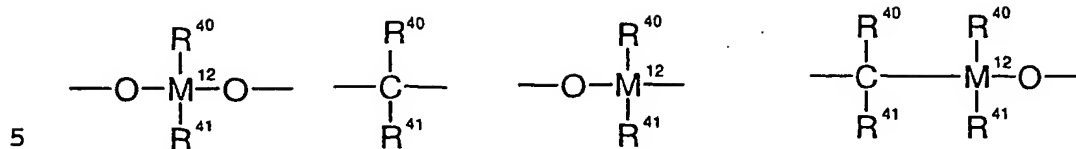
R^{35} und $R^{35'}$ dürfen nicht die Kombinationen Phenyl und
1-Naphthyl bzw. 1-Naphthyl und Phenyl sein, wenn R^{33} Methyl
35 oder Ethyl und $R^{33'}$ Isopropyl bedeuten,

R^{39}

bedeutet eine Verbrückung:

40

45



R⁴⁰, R⁴¹

30 können, auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie eine C₁-C₂₀-Alkyl-, eine C₁-C₁₀-Fluoralkyl-, eine C₁-C₁₀-Alkoxy-, eine C₆-C₁₄-Aryl-, eine C₆-C₁₀-Fluoraryl-, eine C₆-C₁₀-Aryloxy-,
35 eine C₂-C₁₀-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl-, oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe. R⁴⁰ und R⁴¹ können jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. x bedeutet eine ganze Zahl von Null bis 18,

40

M¹²

bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn,

R³⁹

45 kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen,

R⁴³

bedeutet ein Wasserstoffatom, falls R³⁵ von R^{35'} verschieden ist, oder ein C₁ bis C₁₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₁₀-Alkenylrest, ein C₆ bis C₁₈-Arylrest, ein C₇ bis C₂₀-Arylalkylrest, ein C₇ bis C₂₀-Alkylarylrest, ein C₈ bis C₂₀-Arylalkenylrest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R⁴⁴)₂, -P(R⁴⁴)₂, -SR⁴⁴, -Si(R⁴⁴)₃, -N(R⁴⁴)₃₊ oder -P(R⁴⁴)₃₊ bedeuten, wobei die Reste R⁴⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe,

R^{43'}

bedeutet Wasserstoff oder die für R⁴³ genannten Bedeutungen. R⁴⁵, R^{45'}, R⁴⁶ und R^{46'} bedeuten Wasserstoff oder C₄-C₂₀-Aryl-, Alkenyl- oder Alkyl-Ringsysteme, die auch mit den Resten R³⁶, R^{36'} oder R³⁴, R^{34'} verknüpft sein können, enthält, erfolgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

M¹¹

Zirkonium oder Hafnium ist,

R³¹ und R³²

gleich oder verschieden sind und eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe oder ein Halogenatom bedeuten, wobei R³¹ und R³² auch cyclisch verbunden sein können,

R³³, R^{33'}

verschieden sind,

R³³

bedeutet eine lineare C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine lineare C₂-C₁₀-Alkenylgruppe,

R^{33'}

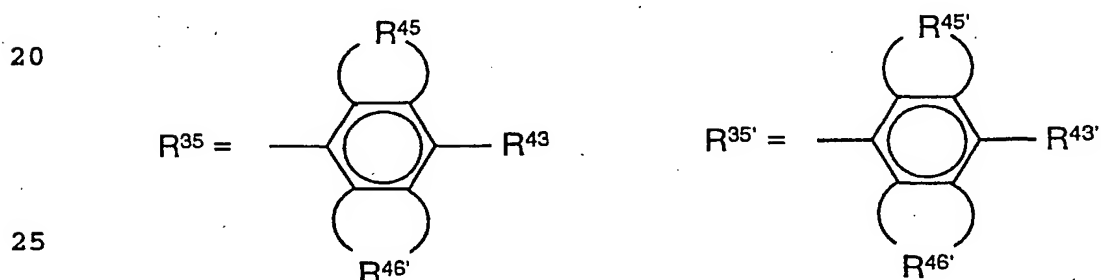
eine in α -Position cyclisierte oder eine in α -Position verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, bei der das Atom in α -Position an insgesamt drei Kohlenstoffatome gebunden ist, z.B. eine C₃-C₁₀-Alkylgruppe, C₃-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₁₄-Aryl-

gruppe, eine C₇-C₁₅-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₁₅-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₁₆-Arylalkenylgruppe bedeutet,

- 5 R³⁴, R³⁶, R³⁷ und R³⁸ sowie R^{34'}, R^{36'}, R^{37'} und R^{38'} sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann,

- 10 R³⁹ bedeutet R⁴⁰R⁴¹Si=, R⁴⁰R⁴¹Ge=, R⁴⁰R⁴¹C= oder -(R⁴⁰R⁴¹C-CR⁴⁰R⁴¹)-, wobei R⁴⁰ und R⁴¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl bedeuten,

- 15 R⁴⁵, R^{45'} sind gleich oder verschieden und bedeuten eine C₆ bis C₂₀-Arylgruppe, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R⁴³ bzw. R^{43'} tragen,



- 30 R⁴³ bedeutet ein C₁ bis C₁₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₁₀-Alkenylrest, ein C₆ bis C₁₈-Arylrest, ein C₇ bis C₂₀-Arylalkylrest, ein C₇ bis C₂₀-Alkylarylrest, ein C₈ bis C₂₀-Arylalkenylrest, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, -N(R⁴⁴)₂, -P(R⁴⁴)₂, -SR⁴⁴, -Si(R⁴⁴)₃, -N(R⁴⁴)₃⁺ oder -P(R⁴⁴)₃⁺ bedeuten, wobei die
- 35 Reste R⁴⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine
- 40 C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe.

- 45 R^{43'} bedeutet die für R⁴³ genannten Bedeutungen oder Wasserstoff, R⁴⁵, R^{45'}, R⁴⁶ und R^{46'} bedeuten Wasserstoff oder ein C₄-C₈-Aryl-Ringsystem.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

M¹¹

- 5 Zirkonium ist,

R³¹, R³²

gleich sind und für Chlor, Methyl oder Phenolat stehen,

- 10 R³³, R^{33'}

verschieden sind.

R³³

bedeutet Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl.

- 15

R^{33'}

eine in α -Position cyclisierte oder eine in α -Position verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, bei der das Atom in α -Position an insgesamt drei Kohlenstoffatome gebunden ist, z.B.

- 20 eine C₃-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₃-C₁₀-Alkenylgruppe bedeutet,

R³⁹

- 25 ist R⁴⁰R⁴¹Si=, R⁴⁰R⁴¹C= oder -(R⁴⁰R⁴¹C-CR⁴⁰R⁴¹)-, worin R⁴⁰ und R⁴¹ gleich oder verschieden sind und Phenyl oder Methyl bedeuten.

Die Reste, R³⁴, R³⁶, R³⁷ und R³⁸ sowie R^{34'}, R^{36'}, R^{37'} und R^{38'} sind Wasserstoff.

- 30

R³⁵, R^{35'}

sind gleich oder verschieden und bedeuten eine C₆ bis C₂₀-Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl- oder 1-Naphthyl-Gruppe, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R⁴³ bzw. R^{43'} trägt, wobei R⁴³ bzw. R^{43'} ein verzweigter C₃- bis C₁₀- Alkylrest, ein verzweigter C₃- bis C₁₀- Alkenylrest, ein verzweigter C₇- bis C₂₀- Alkylarylrest oder ein Si(R⁴⁴)₃ -Rest mit R⁴⁴ in der besonders bevorzugten Bedeutung von R³³ ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, ist.

- 40

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

- 45

$M^{11}R^{31}R^{32}$ $ZrCl_2$, $Zr(CH_3)_2$, $Zr(O-C_6H_5)_2$ R^{33}

5 Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl,

 $R^{33'}$

10 Isopropyl, sec-Butyl, Cyclobutyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-enyl, Cyclopent-3-enyl, Cyclohex-2-enyl, Cyclohex-3-enyl, para-Methyl-cyclohexyl,

15 R^{34} , R^{36} , R^{37} und R^{38} sowie $R^{34'}$, $R^{36'}$, $R^{37'}$ und $R^{38'}$
Wasserstoff, R^{35} , $R^{35'}$

20 p-Isopropyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-Butyl-phenyl, p-Cyclohexyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantyl-phenyl, p-(Trisfluor)trimethyl-phenyl,

 R^{39}

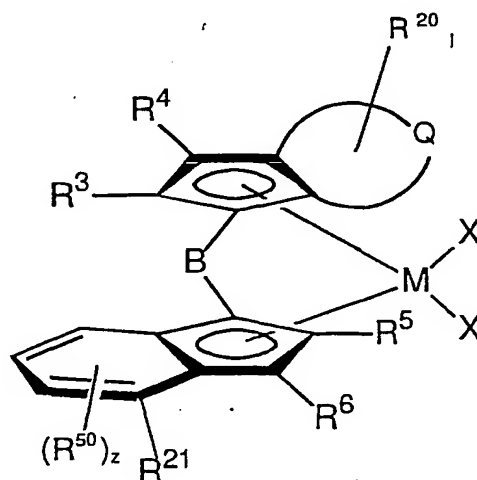
25 Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethyliden, Phenylmethylmethyliden, Diphenylmethyliden, ist.

5. Verbindungen der Formel (II)

30

35

40



(II)

worin

45

M

gleich Ti, Zr oder Hf ist, besonders bevorzugt Zirkonium,

 R^3

- 5 gleich ein Wasserstoffatom, ein C_1 - C_{20} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{18} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkyl-
10 alkenyl, C_6 - C_{18} -Aryl, C_5 - C_{18} -Heteroaryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{12} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{18} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Alkylaryl ist,

 R^5

- 15 ungleich R^3 ist und isobutyl, isopropyl, isopentyl, isohexyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl ist,

 R^4 , R^6 , R^{50}

- gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{18} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{10} -Al-
20 kenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{18} -Aryl, C_5 - C_{18} -Heteroaryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{12} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{18} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Alkylaryl ist,

25

 R^{20} , R^{21}

- gleich oder verschieden sind eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toluyl, Xyl, tert.-Butylphenyl, 3, 5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-
30 tert-butylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Trimethylsilylphenyl, Methoxyphenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C_5 - C_{18} -Heteroaryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_6 - C_{18} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Alkylaryl sind und zwei Reste
35 R^{20} oder R^{21} ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei R^{20} und R^{21} nicht gleichzeitig Naphthyl, Phenyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, sowie Mischungen aus Naphthyl und Phenyl sein dürfen,

40

X

ein Halogenatom, insbesondere Chlor, Alkylgruppe, insbesondere Methyl, oder substituierte oder unsubstituierte Phenolate ist,

45

Q

- ein C₄-C₂₄-Aryl-Ringsystem welches seinerseits durch R²⁰ substituiert sein kann, ein Heteroaryl die mit dem Cyclopentadienylring Azapentalene, Thiopentalen oder Phosphorpentalene bilden, welche ihrerseits durch R²⁰ substituiert sein können
- 5 Z
- eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 ist,

1

- 10 gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 sind,

B

- ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet,
- 15

- ausgenommen rac-Me₂Si[2-i-Pr-4-(1-Naph-
tyl)ind](2'-Me-4'-PhInd)]ZrCl₂, rac-Me₂Si[2-i-Pr-4-(1-Naph-
tyl)ind](2'-Me-4',5'-BenzInd)]ZrCl₂, rac-
- 20 Me₂Si[2-i-Pr-4-(1-Naphtyl)ind](2'-Me-4',5'-BenzInd)]ZrCl₂,
rac-Me₂Si[2-i-Pr-4-phenylind](2'-Ethyl-4'-PhInd)]ZrCl₂, rac-
Me₂Si[2-i-Pr-4-(1-Naphtyl)ind](2'-Ethyl-4'-PhInd)]ZrCl₂, rac-
Me₂Si[2-i-Pr-4-Phind](2'-Ethyl-4'-(1-naphtyl)Ind)]ZrCl₂, rac-
Me₂Si[2-i-Pr-4-Phind](2'-Me-4' PhInd)]ZrCl₂ und rac-
- 25 Me₂Si[2-i-Pr-4-(1-Naphtyl)ind](2'-Ethyl-4',5'-BenzInd)]ZrCl₂.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß B für die Gruppe M³R¹³R¹⁴, worin M³ Silicium ist und R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl, Trialkylsilyl, insbesondere Trimethylsilyl, Triarylsilyl oder eine Alkyl-Aryl-Silyl Gruppe bedeuten, steht.
- 30

7. Verbindungen gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß B für eine Gruppe Si(Me)₂, Si(Ph)₂, Si(MeEt), Si(PhMe), Si(PHEt), Si(Et)₂, worin Ph für substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl und Et für Ethyl steht, bedeutet.
- 35

8. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß
- 40

M

gleich Zirkonium ist,

45

- R^3
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, bevorzugt eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, n-Hexyl oder Octyl sind, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl ist,
- R^5
gleich isobutyl, isopropyl, isopentyl, cyclopentyl, cyclohexyl ist,
- R^4 , R^6
gleich Wasserstoffatome sind,
- R^{20} , R^{21}
gleich oder verschieden den Indenylring in Position 4 substituieren und eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toly, Xylyl, tert.-Butylphenyl, 3, 5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butyl-phenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Trimethylsilyl-phenyl, Methoxy-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C_5 - C_{18} -Heteroaryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_6 - C_{18} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Alkylaryl sind und zwei Reste R^{20} oder R^{21} ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei R^{20} und R^{21} nicht gleichzeitig Naphtyl, Phenyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, sowie Mischungen aus Naphtyl und Phenyl sein dürfen,
- X
Chlor, Methyl ist,
- Q
ein C_4 -Aryl, welche mit dem Cyclopentadienylring ein Indenylsystem bilden, welches seinerseits durch R^{20} substituiert sein kann, Heteroaryl die mit dem Cyclopentadienylring Azapentalene, Thiopentalen oder Phosphorpentalene bilden, welche ihrerseits durch R^{20} substituiert sein können, ist,
- 1
gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 ist,

B

ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet, wobei bevorzugt B gleich $\text{Si}(\text{Me})_2$, $\text{Si}(\text{Ph})_2$, $\text{Si}(\text{Et})_2$, $\text{Si}(\text{MePh})$ ist.

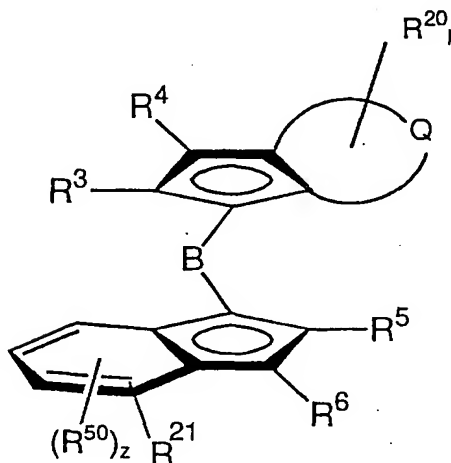
5

9. Verbindung gemäß Anspruch 5 worin die Formel (II) für Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl 4-(1-naphtyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl) zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapentenyl)(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl-4,5 benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl 4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4' tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl 4-(1-naphtyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid oder Mischungen derselben steht.
10. Verbindung der Formel (IIa)

30

35

40



(IIa)

worin

45

- R^3
gleich ein Wasserstoffatom, ein C_1 - C_{20} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{18} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkyl-
5 alkenyl, C_6 - C_{18} -Aryl, C_5 - C_{18} -Heteroaryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{12} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{18} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Alkylaryl ist,
- 10 R^5
ungleich R^3 ist und isobutyl, isopropyl, isopentyl, isohexyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl ist,
- R^4 , R^6 , R^{50}
15 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{18} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{10} -Al-
kenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{18} -Aryl, C_5 - C_{18} -Heteroaryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{12} -Alkyl,
20 fluorhaltiges C_6 - C_{18} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Alkylaryl ist,
- R^{20} , R^{21}
gleich oder verschieden sind eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, die gege-
25 benenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, To-
lyl, Xyl, tert.-Butylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-
tert-butyl-phenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Trimethylsilyl-phenyl, Me-
thoxy-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Ant-
hraceny, C_5 - C_{18} -Heteroaryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkyl-
30 aryl, fluorhaltiges C_6 - C_{18} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7 - C_{20} -Alkylaryl sind und zwei Reste R^{20} oder R^{21} ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei R^{20} und R^{21} nicht gleichzeitig Naphtyl, Phenyl, Phenant-
35 hrenyl oder Anthracenyl, sowie Mischungen aus Naphtyl und Phenyl sein dürfen,
- Q
ein C_4 - C_{24} -Aryl-Ringsystem welches seinerseits durch R^{20} sub-
40 stituiert sein kann, ein Heteroaryl die mit dem Cyclopenta-
dienylring Azapentalene, Thiopentalen oder Phosphorpentale-
ne bilden, welche ihrerseits durch R^{20} substituiert sein können
- Z
45 eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 ist,

1

gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 sind,

5 B

ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet, ist.

11. Katalysatorsystem enthaltend ein oder mehrere Verbindung ge-
10 mäß einem der Ansprüche 5 bis 9 sowie ein oder mehrere Coka-
talsatoren und/oder einen oder mehrere Träger.
12. Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) gemäß Anspruch
15 10 zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II) gemäß An-
spruch 5.
13. Verwendung einer oder mehrer Verbindungen der Formel (II) ge-
mäß einem der Ansprüche 5 bis 9 zur Herstellung eines Poly-
olefins.
- 20 14. Verwendung eines Katalysatorsystem gemäß Anspruch 11 zur Her-
stellung eines Polyolefins.
15. Verwendung gemäß Anspruch 14 zur Herstellung von Copolymeren
25 mit verschiedenen Olefinen, insbesondere von Polypropylen-Co-
polymeren.
16. Verwendung gemäß Anspruch 15 zur Herstellung von Ethylen-Pro-
pylen Copolymeren.
- 30 17. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisa-
tion eines oder mehrer Olefine in Gegenwart einer oder mehrer
Verbindungen der Formel (II) gemäß den Ansprüchen 5 bis 9.
- 35 18. Propylen-Homo- oder Copolymere erhältlich durch Umsetzung von
Propylen mit gegebenenfalls mindestens einem weiteren Olefin,
gemäß den Verfahrensbedingungen nach den Ansprüchen 1 bis 4
oder 17.
- 40 19. Homo- oder Randomcopolymere der Propylens nach Anspruch 18,
dadurch gekennzeichnet, daß 80 bis 100 Gew.-% dieser Polyme-
ren in der TREF-Analyse innerhalb eines Temperaturintervalls
eluiert werden, das sich von 15°C unterhalb bis zu 15°C ober-
halb der Temperatur mit der maximalen Elution erstreckt.

45

20. Propylen-Randomcopolymere nach den Ansprüchen 18 bis 19 mit mindestens vier Regiofehlern pro Polymerkette.
21. Propylen-Randomcopolymere nach den Ansprüchen 19 und 20.
22. Propylen-Impact-Copolymere nach Anspruch 18.
23. Propylen-Impact-Copolymere nach Anspruch 22, enthaltend Homo- und/oder Random-Copolymere des Propylens nach den Ansprüchen 19 und/oder 20.
24. Verwendung von Propylen-Impact-Copolymeren, gemäß den Ansprüchen 22 bis 23 im Audio-, Video-, Computerbereich; im Medizinbereich; für Molkerei- und Lebensmittelverpackungen; im Haushaltsartikelbereich; im Büroartikelbereich, im Kosmetikverpackungsbereich; im Waschmittelverpackungsbereich; im Sanitärbereich, im Elektrogerätebereich; im Lager- und Transportbehälterbereich; im Spielzeugbereich, im Laborbedarfsbereich; im Kraftfahrzeugbereich; im Möbelbereich und im Gartenbedarfsbereich.
25. Random-Propylen-Ethylencopolymere mit 0.01 bis 50 Gew-% Ethylengehalt, einer Molmasse M_w (gemessen mit der Gel-permeationschromatographie) im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol, einem M_w/M_n (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) im Bereich von 1.8 bis 4.0, einem Verhältnis der Intensitäten des Signals für C_1 zu der Summe der Intensitäten der Signale für C_{15} und C_{16} (jeweils ermittelt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der erfindungsgemäßen Random Copolymere) von mehr als 100, einem Verhältnis der Intensitäten des Signals für C_7 zu der Summe der Intensitäten der Signale für C_9 und C_{10} (jeweils ermittelt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der erfindungsgemäßen Random Copolymere) von mehr als 0,1.
26. Random-Propylen-Ethylencopolymere nach Anspruch 25 mit einem Mindestgehalt an 2,1-Insertionen (gemessen mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie) von Propenmonomeren ((intra-chain-)Regiofehler) von mindestens vier (intra-chain-)Regiofehlern pro Polymerkette.
27. Random-Propylen-Ethylencopolymere nach den Ansprüchen 25 und 26 und einer Schwankungsbreite des Ethyleneinbaus, bezogen auf Copolymerfraktionen unterschiedlicher Molmasse, um maximal 10 Gew.-% zwischen den Copolymerfraktionen (ermittelt durch TREF gemäß experimentellem Teil).

28. Random-Propylen-Ethylencopolymere nach den Ansprüchen 25 bis 27 und einer TREF-Elutionscharakteristik (gemäß experimentellem Teil), wobei 80 bis 100 Gew.-% des Copolymeren innerhalb eines Temperaturintervalls eluiert werden, das sich von 15°C unterhalb bis 15°C oberhalb der Peaktemperatur der Temperatur mit der maximalen Elution ("Peaktemperatur") erstreckt.

10

15

20

25

30

35

40

45



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/48034 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 210/06**,
10/00, 4/64, C07F 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12642

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2000 (13.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 62 905.6 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE
100 44 983.2 11. September 2000 (11.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BASELL POLYOLEFINE GMBH** [DE/DE]; Carl-
Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHOTTEK, Jörg**
[DE/DE]; Mühlgasse 3, 60486 Frankfurt (DE). **OB-
HOFF, Markus** [DE/DE]; Taunusstr. 15, 55118 Mainz
(DE). **BINGEL, Carsten** [DE/DE]; Elsa-Brandström-Str.
13-15, 65830 Krißfel (DE). **FISCHER, David** [DE/DE];
Am Petzenberg 2, 67725 Breunigweiler (DE). **WEISS,
Horst** [DE/DE]; Jahnstr. 23, 67141 Neuhofen (DE).
WINTER, Andreas [DE/DE]; Taunusblick 10, 61479
Glashütten (DE). **FRAAIJE, Volker** [DE/DE]; Rüter-
strasse 15, 60325 Frankfurt (DE). **MAIER, Ralph-Dieter**
[DE/DE]; Schwarzwaldstrasse 1, 68163 Mannheim (DE).
BIDELL, Wolfgang [DE/DE]; G 7, 18, 68159 Mannheim
(DE). **PACZKOWSKI, Nicola** [DE/DE]; Rheinhäuser

Strasse 36, 68165 Mannheim (DE). **SUHM, Jürgen**
[DE/DE]; Friesenstrasse 16, 67063 Ludwigshafen (DE).
KRATZER, Roland [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20,
D-65830 Krißfel (DE).

(74) Anwalt: **KÜPPER, Sabine**; Basell Polyolefine GmbH, In-
tellectual Property - F 206, Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Lud-
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 20. Juni 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRANSITION METAL COMPOUND, LIGAND SYSTEM, CATALYST SYSTEM AND THE USE OF THE LATTER
FOR THE POLYMERISATION AND COPOLYMERISATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNG, LIGANDENSYSTEM, KATALYSATORSYSTEM UND SEINE
VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION UND COPOLYMERISATION VON OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for polymerising olefins, in particular to a method for copolymerising propylene
with additional olefins, in the presence of specially selected metallocenes, in particular those types of metallocenes which have
different substitutions in position 2 and position 4 on the indenyl ligand, to ligand systems, to highly active catalyst systems and to
novel polypropylene copolymers. The inventive polymerisation takes place in the presence of the specially selected metallocenes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere ein Ver-
fahren zur Copolymerisation von Propylen mit weiteren Olefinen, in Gegenwart von speziell ausgewählte Metallocene, insbesondere
solche, die unterschiedlich Substitutionen in Position 2 und Position 4 am Indenylliganden besitzen, Ligandensysteme, hochaktive
Katalysatorsysteme sowie neue Polypropylen-Copolymere die durch Polymerisation in Gegenwart der speziell ausgewählten Metal-
locene erfolgt.

WO 01/48034 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F210/06 C08F10/00 C08F4/64 C07F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 40416 A (GOERES MARKUS ;TARGOR GMBH (DE); BINGEL CARSTEN (DE); FRAAIJE VOLK) 17 September 1998 (1998-09-17) claims 1-5,9-13 page 18, line 24 - line 44 example 2	1,18,20, 22,24
X	WO 98 40331 A (GOERES MARKUS ;TARGOR GMBH (DE); BINGEL CARSTEN (DE); FRAAIJE VOLK) 17 September 1998 (1998-09-17) page 75, line 19 - line 28 page 1, line 1 - line 25 page 86, line 34 -page 87, line 29 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2001

Date of mailing of the international search report

12.07.01

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/12642

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 13 657 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 30 September 1999 (1999-09-30) page 5, line 5 - line 6 page 5, line 18 example 1 page 12, line 16 - line 20 ---	1
X	EP 0 834 519 A (JAPAN POLYOLEFINS CO LTD) 8 April 1998 (1998-04-08) cited in the application page 14, line 28 page 15, line 12 example 6 page 35; example 6; table 2 ---	5-8, 10-15, 17,18
A	EP 0 754 731 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 22 January 1997 (1997-01-22) page 29, line 2 - line 4 -----	5-8,10

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet.

On the basis of the result of the preliminary examination under Rule 40.2(e) PCT, no additional fees are to be reimbursed.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.

(1-4, 18-24).1, (5-17, 18-28).1

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims: it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees

FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210

The International Searching Authority found that this International Application contains several inventions or groups of inventions, as follows:

1. Claims nos: (1-4, 18-24).1

Method V(I) for the polymerisation of olefins in the presence of a catalyst containing a metallocene of formula (I), propylene polymers obtained according to said method V(I), use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(I)), whereby R39 is a bridging of formula -O-M12-(R40)(R41)-O, -O-M12(R40)(R41)-, -M12(R40)(R41)-, -C(R40)(R41)-M12(R40)(R41)-O, -M12(R40)(R41)-M12(R40)(R41)-, or -M12(R40)(R41)-(C(R40)(R41))x-M12(R40)(R41)-.

1.1 Claim no: 1.1

2. Claims nos: (5-17, 18-28).1

Compound of formula (II), compound of formula (IIa), use of a compound of the formula (IIa) for producing a compound of formula (II), catalyst system (K(II)) containing a compound of formula (II), use of the compound of formula (II) or the catalyst K(II) for producing a polyolefin, method V(II) for producing a polyolefin in the presence of a compound of formula (II), propylene polymers that can be obtained according to said method, use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(II)), whereby B is a bridging of formula -O-M12-(R40)(R41)-O, -O-M12(R40)(R41)-, -M12(R40)(R41)-, -C(R40)(R41)-M12(R40)(R41)-O, -M12(R40)(R41)-M12(R40)(R41)-, or -M12(R40)(R41)-(C(R40)(R41))x-M12(R40)(R41)-.

3. Claims nos: (1-4, 18-24).2

Method V(I) for the polymerisation of olefins in the presence of a catalyst containing a metallocene of formula (I), propylene polymers obtained according to said method V(I), use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(I)), whereby R39 is a bridging of formula -C(R40)(R41)-, -C(R40)(R41)-C(R40)(R41)- or -C(R40)(R41)-C(R40)(R41)-C(R40)(R41)-.

4. Claims nos: (1-4, 18-24).3

Method V(I) for the polymerisation of olefins in the presence of a catalyst containing a metallocene of formula (I), propylene polymers obtained according to said method V(I), use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(I)), whereby R39 is a bridging of formula -B40-.

5. Claims nos: (1-4, 18-24).4

Method V(I) for the polymerisation of olefins in the presence of a catalyst containing a metallocene of formula (I), propylene polymers obtained according to said method V(I), use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(I)), whereby R39 is a bridging of formula -Al(R40)-.

6. Claims nos: (1-4, 18-24).5

Method V(I) for the polymerisation of olefins in the presence of a catalyst containing a metallocene of formula (I), propylene polymers obtained according to said method V(I), use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(I)), whereby R39 is a bridging of formula -Ge-.

7. Claims nos: (1-4, 18-24).6

Method V(I) for the polymerisation of olefins in the presence of a catalyst containing a metallocene of formula (I), propylene polymers obtained according to said method V(I), use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(I)), whereby R39 is a bridging of formula -O-.

8. Claims nos: (1-4, 18-24).7

Method V(I) for the polymerisation of olefins in the presence of a catalyst containing a metallocene of formula (I), propylene polymers obtained according to said method V(I), use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(I)), whereby R39 is a bridging of formula -S-, -S(O)-, or -S(O2)-.

9. Claims nos: (1-4, 18-24).8

Method V(I) for the polymerisation of olefins in the presence of a catalyst containing a metallocene of formula (I), propylene polymers obtained according to said method V(I), use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(I)), whereby R39 is a bridging of formula -N(R40)-.

10. Claims nos: (1-4, 18-24).9

Method V(I) for the polymerisation of olefins in the presence of a catalyst containing a metallocene of formula (I), propylene polymers obtained according to said method V(I), use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(I)), whereby R39 is a bridging of formula -C(O)-.

11. Claims nos: (1-4, 18-24).10

Method V(I) for the polymerisation of olefins in the presence of a catalyst containing a metallocene of formula (I), propylene polymers obtained according to said method V(I), use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(I)), whereby R39 is a bridging of formula -P(R40)-, or -P(O)(R40)-.

12. Claims nos: (5-17, 18-28).2

Compound of formula (II), compound of formula (IIa), use of a compound of the formula (IIa) for producing a compound of formula (II), catalyst system (K(II)) containing a compound of formula (II), use of the compound of formula (II) or the catalyst K(II) for producing a polyolefin, method V(II) for producing a polyolefin in the presence of a compound of formula (II), propylene polymers that can be obtained according to said method, use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(II)), whereby B is a bridging of formula -C(R40)(R41)-, -C(R40)(R41)-C(R40)(R41)- or -C(R40)(R41)-C(R40)(R41)-C(R40)(R41)-.

13. Claims nos: (5-17, 18-28).3

Compound of formula (II), compound of formula (IIa), use of a compound of the formula (IIa) for producing a compound of formula (II), catalyst system (K(II)) containing a compound of formula (II), use of the compound of formula (II) or the catalyst K(II) for producing a polyolefin, method V(II) for producing a polyolefin in the presence of a compound of formula (II), propylene polymers that can be obtained according to said method, use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(II)), whereby B is a bridging of formula -B40-.

14. Claims nos: (5-17, 18-28).4

Compound of formula (II), compound of formula (IIa), use of a compound of the formula (IIa) for producing a compound of formula (II), catalyst system (K(II)) containing a compound of formula (II), use of the compound of formula (II) or the catalyst K(II) for producing a polyolefin, method V(II) for producing a polyolefin in the presence of a compound of formula (II), propylene polymers that can be obtained according to said method, use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(II)), whereby B is a bridging of formula -A1(R40)-.

15. Claims nos: (5-17, 18-28).5

Compound of formula (II), compound of formula (IIa), use of a compound of the formula (IIa) for producing a compound of formula (II), catalyst system (K(II)) containing a compound of formula (II), use of the compound of formula (II) or the catalyst K(II) for producing a polyolefin, method V(II) for producing a polyolefin in the presence of a compound of formula (II), propylene polymers that can be obtained according to said method, use of said polymers and random propylene

ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(II)), whereby B is a bridging of formula -Ge-.

16. Claims nos: (5-17, 18-28).6

Compound of formula (II), compound of formula (IIa), use of a compound of the formula (IIa) for producing a compound of formula (II), catalyst system (K(II)) containing a compound of formula (II), use of the compound of formula (II) or the catalyst K(II) for producing a polyolefin, method V(II) for producing a polyolefin in the presence of a compound of formula (II), propylene polymers that can be obtained according to said method, use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(II)), whereby B is a bridging of formula -O-.

17. Claims nos: (5-17, 18-28).7

Compound of formula (II), compound of formula (IIa), use of a compound of the formula (IIa) for producing a compound of formula (II), catalyst system (K(II)) containing a compound of formula (II), use of the compound of formula (II) or the catalyst K(II) for producing a polyolefin, method V(II) for producing a polyolefin in the presence of a compound of formula (II), propylene polymers that can be obtained according to said method, use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(II)), whereby B is a bridging of formula -S-, -S(O)-, or -S(O₂)-.

18. Claims nos: (5-17, 18-28).8

Compound of formula (II), compound of formula (IIa), use of a compound of the formula (IIa) for producing a compound of formula (II), catalyst system (K(II)) containing a compound of formula (II), use of the compound of formula (II) or the catalyst K(II) for producing a polyolefin, method V(II) for producing a polyolefin in the presence of a compound of formula (II), propylene polymers that can be obtained according to said method, use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(II)), whereby B is a bridging of formula -N(R₄₀)-.

19. Claims nos: (5-17, 18-28).9

Compound of formula (II), compound of formula (IIa), use of a compound of the formula (IIa) for producing a compound of formula (II), catalyst system (K(II)) containing a compound of formula (II), use of the compound of formula (II) or the catalyst K(II) for producing a polyolefin, method V(II) for producing a polyolefin in the presence of a compound of formula (II), propylene polymers that can be obtained according to said method, use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(II)), whereby B is a bridging of formula -C(O)-.

20. Claims nos: (5-17, 18-28).10

Compound of formula (II), compound of formula (IIa), use of a compound of the formula (IIa) for producing a compound of formula (II), catalyst system (K(II)) containing a compound of formula (II), use of the compound of formula (II) or the catalyst K(II) for producing a polyolefin, method V(II) for producing a polyolefin in the presence of a compound of formula (II), propylene polymers that can be obtained according to said method, use of said polymers and random propylene ethylene copolymers with special characteristics, (providing that they have been obtained by method V(II)), whereby B is a bridging of formula -P(R40)-, or -P(O)(R40)-.

Please note that a complete search was carried out for all the inventions listed under point 1, although said inventions are not necessarily linked by a common inventive concept, without any additional expenditure that would have merited an additional search fee.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Jnal Application No

PCT/EP 00/12642

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9840416 A	17-09-1998	DE 19713546 A	19-11-1998
		DE 19757563 A	08-07-1999
		AU 6401098 A	29-09-1998
		AU 6727698 A	29-09-1998
		AU 7332398 A	29-09-1998
		BR 9808827 A	04-07-2000
		CA 2262396 A	17-09-1998
		CA 2262493 A	17-09-1998
		CN 1254328 T	24-05-2000
		WO 9840419 A	17-09-1998
		WO 9840331 A	17-09-1998
		EP 0968158 A	05-01-2000
		EP 0942938 A	22-09-1999
		EP 0931099 A	28-07-1999
		NO 991112 A	07-05-1999
		NO 991113 A	07-05-1999
WO 9840331 A	17-09-1998	DE 19713546 A	19-11-1998
		AU 6401098 A	29-09-1998
		AU 6727698 A	29-09-1998
		AU 7332398 A	29-09-1998
		BR 9808827 A	04-07-2000
		CA 2262396 A	17-09-1998
		CA 2262493 A	17-09-1998
		CN 1254328 T	24-05-2000
		WO 9840419 A	17-09-1998
		WO 9840416 A	17-09-1998
		EP 0968158 A	05-01-2000
		EP 0942938 A	22-09-1999
		EP 0931099 A	28-07-1999
		NO 991112 A	07-05-1999
		NO 991113 A	07-05-1999
DE 19813657 A	30-09-1999	WO 9950312 A	07-10-1999
		EP 1066330 A	10-01-2001
EP 0834519 A	08-04-1998	US 6121182 A	19-09-2000
		WO 9740075 A	30-10-1997
EP 0754731 A	22-01-1997	CA 2181124 A	14-01-1997
		CN 1141320 A	29-01-1997
		JP 9087475 A	31-03-1997
		SG 54350 A	16-11-1998
		TW 401445 B	11-08-2000
		US 6075091 A	13-06-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12642

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F210/06 C08F10/00 C08F4/64 C07F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
3 X	WO 98 40416 A (GOERES MARKUS ;TARGOR GMBH (DE); BINGEL CARSTEN (DE); FRAAIJE VOLK) 17. September 1998 (1998-09-17) Ansprüche 1-5,9-13 Seite 18, Zeile 24 - Zeile 44 Beispiel 2	1,18,20, 22,24
3 X	WO 98 40331 A (GOERES MARKUS ;TARGOR GMBH (DE); BINGEL CARSTEN (DE); FRAAIJE VOLK) 17. September 1998 (1998-09-17) Seite 75, Zeile 19 - Zeile 28 Seite 1, Zeile 1 - Zeile 25 Seite 86, Zeile 34 -Seite 87, Zeile 29 --- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12.07.01

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^e	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
5	A DE 198 13 657 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 30. September 1999 (1999-09-30) Seite 5, Zeile 5 - Zeile 6 Seite 5, Zeile 18 Beispiel 1 Seite 12, Zeile 16 - Zeile 20 ---	1
2	X EP 0 834 519 A (JAPAN POLYOLEFINS CO LTD) 8. April 1998 (1998-04-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 28 Seite 15, Zeile 12 Beispiel 6 Seite 35; Beispiel 6; Tabelle 2 ---	5-8, 10-15, 17,18
8	A EP 0 754 731 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 22. Januar 1997 (1997-01-22) Seite 29, Zeile 2 - Zeile 4 -----	5-8,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12642

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

Aufgrund des Ergebnisses der vorläufigen Überprüfung
gemäß Regel 40.2(e) PCT sind keine zusätzlichen Gebühren zu erstatten.

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☒ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die
(1-4,18-24).1, (5-17,18-28).1

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☒ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: (1-4,18-24).1

Verfahren V(I) zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators der ein Metallocen der Formel (I) enthält, gemäss dieses Verfahrens V(I) erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(I) hergestellt worden sind) wo R39 eine Verbrückung der Formel -O-M12(R40)(R41)-O-, -O-M12(R40)(R41)-, -M12(R40)(R41)-, -C(R40)(R41)-M12(R40)(R41)-O-, -M12(R40)(R41)-M12(R40)(R41)- oder -M12(R40)(R41)-(C(R40)(R41))x-M12(R40)(R41)- ist.

1.1. Anspruch : 1.1

2. Ansprüche: (5-17,18-28). 1

Verbindung der Formel (II), Verbindung der Formel (IIa), Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), Katalysatorsystem (K(II)) enthaltend ein Verbindung der Formel (II), Verwendung der Verbindung der Formel (II) oder des Katalysators K(II) zur Herstellung eines Polyolefins, Verfahren V(II) zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart einer Verbindung der Formel (II), gemäss dieses Verfahren erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter Bedingung dass sie durch dem Verfahren V(II) hergestellt sind) wo B eine Verbrückung der Formel -O-M12(R40)(R41)-O-, -O-M12(R40)(R41)-, -M12(R40)(R41)-, -C(R40)(R41)-M12(R40)(R41)-O-, -M12(R40)(R41)-M12(R40)(R41)- oder -M12(R40)(R41)-(C(R40)(R41))x-M12(R40)(R41)- ist

3. Ansprüche: (1-4,18-24).2

Verfahren V(I) zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators der ein Metallocen der Formel (I) enthält, gemäss dieses Verfahrens V(I) erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(I) hergestellt worden sind) wo R39 eine Verbrückung der Formel -C(R40)(R41)-, -C(R40)(R41)-C(R40)(R41)- oder -C(R40)(R41)-C(R40)(R41)-C(R40)(R41)- ist

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

4. Ansprüche: (1-4,18-24).3

Verfahren V(I) zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators der ein Metallocen der Formel (I) enthält, gemäss dieses Verfahrens V(I) erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(I) hergestellt worden sind) wo R39 eine Verbrückung der Formel -B(R40)- ist.

5. Ansprüche: (1-4,18-24).4

Verfahren V(I) zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators der ein Metallocen der Formel (I) enthält, gemäss dieses Verfahrens V(I) erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(I) hergestellt worden sind) wo R39 eine Verbrückung der Formel -Al(R40)- ist.

6. Ansprüche: (1-4,18-24).5

Verfahren V(I) zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators der ein Metallocen der Formel (I) enthält, gemäss dieses Verfahrens V(I) erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(I) hergestellt worden sind) wo R39 eine Verbrückung der Formel -Ge- ist.

7. Ansprüche: (1-4,18-24).6

Verfahren V(I) zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators der ein Metallocen der Formel (I) enthält, gemäss dieses Verfahrens V(I) erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(I) hergestellt worden sind) wo R39 eine Verbrückung der Formel -O- ist.

8. Ansprüche: (1-4,18-24).7

Verfahren V(I) zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators der ein Metallocen der Formel (I) enthält, gemäss dieses Verfahrens V(I) erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(I) hergestellt worden sind) wo R39 eine Verbrückung der Formel-S-, -S(0)- oder -S(02)- ist.

9. Ansprüche: (1-4,18-24).8

Verfahren V(I) zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators der ein Metallocen der Formel (I) enthält, gemäss dieses Verfahrens V(I) erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(I) hergestellt worden sind) wo R39 eine Verbrückung der Formel-N(R40)- ist.

10. Ansprüche: (1-4,18-24).9

Verfahren V(I) zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators der ein Metallocen der Formel (I) enthält, gemäss dieses Verfahrens V(I) erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(I) hergestellt worden sind) wo R39 eine Verbrückung der Formel -C(0)- ist.

11. Ansprüche: (1-4,18-24).10

Verfahren V(I) zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators der ein Metallocen der Formel (I) enthält, gemäss dieses Verfahrens V(I) erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(I) hergestellt worden sind) wo R39 eine Verbrückung der Formel -P(R40)- oder -P(0)(R40)- ist.

12. Ansprüche: (5-17,18-28).2

Verbindung der Formel (II), Verbindung der Formel (IIa), Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), Katalysatorsystem (K(II)) enthaltend ein Verbindung der Formel (II), Verwendung der Verbindung der Formel (II) oder des Katalysators K(II) zur Herstellung eines Polyolefins, Verfahren V(II) zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart einer Verbindung der Formel (II), gemäss dieses Verfahren erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(II) hergestellt worden sind) wo B eine

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Verbrückung der Formel $-C(R40)(R41)-$,
 $-C(R40)(R41)-C(R40)(R41)-$ oder
 $-C(R40)(R41)-C(R40)(R41)-C(R40)(R41)-$ ist.

13. Ansprüche: (5-17,18-28).3

Verbindung der Formel (II), Verbindung der Formel (IIa),
 Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) zur Herstellung
 einer Verbindung der Formel (II), Katalysatorsystem (K(II))
 enthaltend ein Verbindung der Formel (II), Verwendung der
 Verbindung der Formel (II) oder des Katalysators K(II) zur
 Herstellung eines Polyolefins, Verfahren V(II) zur
 Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart einer Verbindung
 der Formel (II), gemäss dieses Verfahren erhältliche
 Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und
 Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen
 Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das
 Verfahren V(II) hergestellt worden sind) worin B eine
 Verbrückung der Formel $-B(R40)-$ ist.

14. Ansprüche: (5-17,18-28).4

Verbindung der Formel (II), Verbindung der Formel (IIa),
 Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) zur Herstellung
 einer Verbindung der Formel (II), Katalysatorsystem (K(II))
 enthaltend ein Verbindung der Formel (II), Verwendung der
 Verbindung der Formel (II) oder des Katalysators K(II) zur
 Herstellung eines Polyolefins, Verfahren V(II) zur
 Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart einer Verbindung
 der Formel (II), gemäss dieses Verfahren erhältliche
 Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und
 Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen
 Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das
 Verfahren V(II) hergestellt worden sind) wo B eine
 Verbrückung der Formel $-Al(R40)-$ ist.

15. Ansprüche: (5-17,18-28).5

Verbindung der Formel (II), Verbindung der Formel (IIa),
 Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) zur Herstellung
 einer Verbindung der Formel (II), Katalysatorsystem (K(II))
 enthaltend ein Verbindung der Formel (II), Verwendung der
 Verbindung der Formel (II) oder des Katalysators K(II) zur
 Herstellung eines Polyolefins, Verfahren V(II) zur
 Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart einer Verbindung
 der Formel (II), gemäss dieses Verfahren erhältliche
 Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und
 Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen
 Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das
 Verfahren V(II) hergestellt worden sind) wo B eine
 Verbrückung der Formel
 $-Ge-$ ist.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

16. Ansprüche: (5-17,18-28).6

Verbindung der Formel (II), Verbindung der Formel (IIa), Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), Katalysatorsystem (K(II)) enthaltend ein Verbindung der Formel (II), Verwendung der Verbindung der Formel (II) oder des Katalysators K(II) zur Herstellung eines Polyolefins, Verfahren V(II) zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart einer Verbindung der Formel (II), gemäss dieses Verfahren erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(II) hergestellt worden sind) wo B eine Verbrückung der Formel -O- ist.

17. Ansprüche: (5-17,18-28).7

Verbindung der Formel (II), Verbindung der Formel (IIa), Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), Katalysatorsystem (K(II)) enthaltend ein Verbindung der Formel (II), Verwendung der Verbindung der Formel (II) oder des Katalysators K(II) zur Herstellung eines Polyolefins, Verfahren V(II) zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart einer Verbindung der Formel (II), gemäss dieses Verfahren erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(II) hergestellt worden sind) wo B eine Verbrückung der Formel -S-, -S(O)- oder -S(O₂)- ist.

18. Ansprüche: (5-17,18-28).8

Verbindung der Formel (II), Verbindung der Formel (IIa), Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), Katalysatorsystem (K(II)) enthaltend ein Verbindung der Formel (II), Verwendung der Verbindung der Formel (II) oder des Katalysators K(II) zur Herstellung eines Polyolefins, Verfahren V(II) zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart einer Verbindung der Formel (II), gemäss dieses Verfahren erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(II) hergestellt worden sind) wo B eine Verbrückung der Formel -N(R₄₀)- ist.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

19. Ansprüche: (5-17,18-28).9

Verbindung der Formel (II), Verbindung der Formel (IIa), Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), Katalysatorsystem (K(II)) enthaltend ein Verbindung der Formel (II), Verwendung der Verbindung der Formel (II) oder des Katalysators K(II) zur Herstellung eines Polyolefins, Verfahren V(II) zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart einer Verbindung der Formel (II), gemäss dieses Verfahren erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(II) hergestellt worden sind) wo B eine Verbrückung der Formel -C(0)- ist.

20. Ansprüche: (5-17,18-28).10

Verbindung der Formel (II), Verbindung der Formel (IIa), Verwendung einer Verbindung der Formel (IIa) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II), Katalysatorsystem (K(II)) enthaltend ein Verbindung der Formel (II), Verwendung der Verbindung der Formel (II) oder des Katalysators K(II) zur Herstellung eines Polyolefins, Verfahren V(II) zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart einer Verbindung der Formel (II), gemäss dieses Verfahren erhältliche Propylenpolymere, Verwendung dieser Polymere und Random-Propylen-Ethylencopolymere mit speziellen Eigenschaften (unter der Bedingung dass sie durch das Verfahren V(II) hergestellt worden sind) wo B eine Verbrückung der Formel -P(R40)- oder -P(0)(R40)- ist.

Bitte zu beachten daß für alle unter Punkt 1 aufgeführten Erfindungen, obwohl diese nicht unbedingt durch ein gemeinsames erfinderisches Konzept verbunden sind, ohne Mehraufwand der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, eine vollständige Recherche durchgeführt werden konnte.

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12642

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9840416 A	17-09-1998	DE 19713546 A	19-11-1998
		DE 19757563 A	08-07-1999
		AU 6401098 A	29-09-1998
		AU 6727698 A	29-09-1998
		AU 7332398 A	29-09-1998
		BR 9808827 A	04-07-2000
		CA 2262396 A	17-09-1998
		CA 2262493 A	17-09-1998
		CN 1254328 T	24-05-2000
		WO 9840419 A	17-09-1998
		WO 9840331 A	17-09-1998
		EP 0968158 A	05-01-2000
		EP 0942938 A	22-09-1999
		EP 0931099 A	28-07-1999
		NO 991112 A	07-05-1999
		NO 991113 A	07-05-1999
WO 9840331 A	17-09-1998	DE 19713546 A	19-11-1998
		AU 6401098 A	29-09-1998
		AU 6727698 A	29-09-1998
		AU 7332398 A	29-09-1998
		BR 9808827 A	04-07-2000
		CA 2262396 A	17-09-1998
		CA 2262493 A	17-09-1998
		CN 1254328 T	24-05-2000
		WO 9840419 A	17-09-1998
		WO 9840416 A	17-09-1998
		EP 0968158 A	05-01-2000
		EP 0942938 A	22-09-1999
		EP 0931099 A	28-07-1999
		NO 991112 A	07-05-1999
		NO 991113 A	07-05-1999
DE 19813657 A	30-09-1999	WO 9950312 A	07-10-1999
		EP 1066330 A	10-01-2001
EP 0834519 A	08-04-1998	US 6121182 A	19-09-2000
		WO 9740075 A	30-10-1997
EP 0754731 A	22-01-1997	CA 2181124 A	14-01-1997
		CN 1141320 A	29-01-1997
		JP 9087475 A	31-03-1997
		SG 54350 A	16-11-1998
		TW 401445 B	11-08-2000
		US 6075091 A	13-06-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)